

**UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

DISSERTAÇÃO

**Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão
produzido a partir de madeira de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.***

Carlos Francisco Brazão Vieira Alho

2012

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

**EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE NA
ESTABILIDADE DE BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE
MADEIRA DE *Pinus sp* E *Eucalyptus sp***

CARLOS FRANCISCO BRAZÃO VIEIRA ALHO

Sob orientação do Professor
Dr. Roberto Carlos Costa Lelis
e
Coorientação dos Pesquisadores

**Dr. Etelvino Henrique Novotny e
Dr^a. Claudia Maria Branco de Freitas Maia**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ
Maio de 2012

662.74
A397e
T

Alho, Carlos Francisco Brazão Vieira, 1985-
Efeito da temperatura final de pirólise
na estabilidade de biocarvão produzido a
partir de madeira de Pinus sp e Eucalyptus
sp / Carlos Francisco Brazão Vieira Alho -
2012.

44 f.: il.

Orientador: Roberto Carlos Costa Lelis.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Ciências Ambientais e
Florestais.

Bibliografia: f. 39-44.

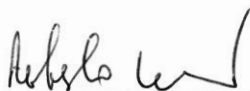
1. Carvão vegetal - Teses. 2. Carvão
vegetal - Propriedades térmicas - Teses.
3. Pirólise - Teses. 4. Estabilidade -
Teses. 5. Oxidação - Teses. 6. Madeira -
Teses. I. Lelis, Roberto Carlos Costa,
1965-. II. Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Ciências Ambientais e Florestais. III.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS

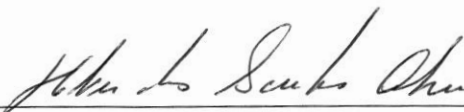
CARLOS FRANCISCO BRAZÃO VIEIRA ALHO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

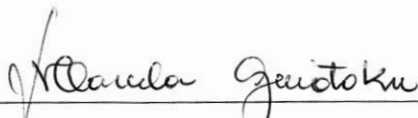
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/05/2012



Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)



Heber dos Santos Abreu. Prof. Dr. UFRRJ



Marcela Guiotoku. Dr.^a. Embrapa Florestas

*À minha família, especialmente aos meus pais,
Carlos Alberto e Maria Lucia, meus sobrinhos
Breno e Bruna e à minha companheira, Celeste.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis, em primeiro lugar, por confiar em meu potencial e por todo suporte para o desenvolvimento deste estudo.

Ao meu coorientador Dr. Etelvino Henrique Novotny, por ter despertado em mim o interesse pelo tema do biocarvão e por todos os ensinamentos acumulados desde a graduação, sempre atentando para o desenvolvimento do meu senso crítico científico.

À minha coorientadora Dra. Claudia Maria Branco de Freitas Maia, por todo suporte na condução da parte experimental deste trabalho na Embrapa Florestas e pelo acolhimento e bons momentos em Curitiba.

Aos pesquisadores Dr. Saran Paul Sohi e Dr. Andrew Cross, pela oportunidade de realizar parte deste estudo no United Kingdom Biochar Research Centre e por todo suporte em Edimburgo. Oportunidade esta, que serviu não só para o meu crescimento profissional, como pessoal.

Aos analistas da Embrapa Florestas, Dr^a. Marcela Guiotoku e Dr. Fabrício Hansen, por toda ajuda, sugestões e ensinamentos em técnicas analíticas.

Ao Dr. Ruben Auccaise Estrada pelos ensinamentos e obtenção dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear no ¹³C.

Aos pesquisadores Dr. Edson Alves de Lima e Dr^a. Ananda Virginia de Aguiar, pelas amostras de madeira de *Eucalyptus dunnii* e *Pinus caribaea*, e ao Prof. Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho pelas amostras de madeira de *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*.

Ao analista da Embrapa Arroz e Feijão Wesley Gabriel de Oliveira Leal, pela Análise Elementar.

À estagiária da Embrapa Florestas, Laíne Furlanetto Araújo, pela ajuda nos experimentos.

Aos colegas da Embrapa Florestas, em especial à equipe do Laboratório de Tecnologia da Madeira, pelos bons momentos em Curitiba.

Ao Prof. Dr. Mikaël Attal, pela hospedagem e bons momentos em Edimburgo.

À Capes pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À IHSS pela obtenção do Training Award, o qual proporcionou o suporte financeiro para o período em Edimburgo.

Ao PGCAF, em especial aos professores, pelos ensinamentos adquiridos ao longo do curso e à secretária Patrícia Fernandes por todo suporte administrativo.

E a todos que fizeram parte da minha vida ao longo desses dois anos, e que de uma forma ou de outra também contribuíram para este trabalho.

RESUMO

ALHO, Carlos Francisco Brazão Vieira. Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus sp* e *Eucalyptus sp*. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

O biocarvão não é composto somente de carbono estável. Certa porção do material é degradada com certa facilidade, sendo esta condição dependente não somente das características da matéria-prima, mas também das condições de pirólise, principalmente a temperatura final de produção. Dessa forma, o objetivo geral deste estudo foi avaliar os efeitos da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de resíduos florestais de espécies de (*Pinus caribaea* e *Pinus taeda*) e folhosas (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus urophylla*). Para as matérias-primas *in natura*, quantificou-se o teor de lignina de Klason, procedeu-se a análise elementar, análise termogravimétrica (TGA/DTA) e ressonância magnética do ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C). Para os biocarvões, os quais foram produzidos a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ por 60 min em 5 diferentes temperaturas (350, 400, 450, 500 e 550°C) procedeu-se a análise imediata e para os materiais produzidos a 350, 450 e 550°C , a análise elementar, TGA/DTA e RMN ^{13}C . A fim de avaliar a estabilidade do biocarvão, quantificou-se o teor de carbono estável (T_{ce}) através da oxidação termoquímica com solução de H_2O_2 5 %, a 80°C por 48h, sendo os materiais produzidos a 350, 450 e 550°C , antes e após a oxidação, analisados através da técnica de RMN ^{13}C . Os teores de lignina de Klason não diferiram estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%. Quanto maior a temperatura final de pirólise, menor o rendimento em biocarvão, maior o teor de carbono fixo (T_{cf}), menores as razões O/C e H/C, maior o índice termogravimétrico (I_{TG}) e maior o T_{ce} , indicando o aumento da estabilidade dos materiais após a pirólise, sendo este efeito mais evidente, quanto maior a temperatura final de pirólise. O R_{cf} e o R_{ce} variaram pouco para todos os tratamentos, indicando que não foram observados ganhos ou perdas expressivos, independente da matéria-prima e/ou da temperatura final de pirólise. A alta correlação de Pearson (0,96) entre R_{cf} e R_{ce} sugere que ambas as metodologias poderiam ser utilizadas para estimar a fração estável do biocarvão. A partir dos espectros de RMN ^{13}C é possível observar que em biocarvões produzidos a 350°C , sinais referentes à lignina ainda estão presentes. Em 450 e 550°C , os espectros são bem semelhantes, evidenciando que não há necessidade de se produzir biocarvão acima dessas temperaturas, uma vez que a estrutura química dos materiais pouco se altera, com o predomínio de estruturas aromáticas. Para os biocarvões produzidos a 350°C , observa-se que a oxidação termoquímica foi responsável por remover parte das estruturas lábeis ainda presentes, bem como estruturas aromáticas menos resistentes à degradação. Em 450 e 550°C , como já havia o predomínio de estruturas aromáticas, a oxidação termoquímica atuou principalmente nestas estruturas; no entanto, de uma forma mais branda. A oxidação termoquímica foi responsável pela funcionalização dos biocarvões, sendo este efeito mais brando, quanto maior a temperatura final de pirólise. Dessa forma, biocarvões produzidos em temperaturas finais de pirólise acima de 450°C , mostraram-se mais estáveis, logo, mais resistentes à degradação.

Palavras-chave: biocarvão, estabilidade, oxidação

ABSTRACT

ALHO, Carlos Francisco Brazão Vieira. Pyrolysis final temperature effects on the stability of biochar produced from *Pinus sp* and *Eucalyptus sp*. 2012. Dissertation (Master's degree in Environmental and Forestry Sciences) Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Biochar is composed not only of stable carbon, certain portion of this material is relatively easily degraded and this condition is not only dependent on the characteristics of the feedstock, but also on the pyrolysis conditions, especially the final temperature. Thus, the aim of this study was to evaluate the effects of pyrolysis final temperature on the stability of biochar produced from residues of softwoods (*Pinus caribaea* and *Pinus taeda*) and hardwoods (*Eucalyptus dunnii* and *Eucalyptus urophylla*). For *in natura* feedstocks, the content of Klason lignin was quantified, it was proceeded elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA/DTA) and solid-state nuclear magnetic resonance ^{13}C (^{13}C NMR). For biochars, which were produced at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ for 60 min at 5 different temperatures (350, 400, 450, 500 and 550°C) it was proceeded proximate analysis and to the materials produced 350, 450 and 550°C , elemental analysis, TGA / DTA and ^{13}C NMR. In order to evaluate the stability of biochar, the stable carbon fraction was quantified (T_{ce}) by thermochemical oxidation with a 5% H_2O_2 solution at 80°C for 48h, the materials produced at 350, 450 and 550°C , before and after oxidation, were analyzed by ^{13}C NMR technique. The contents of Klason lignin did not differ statistically by Tukey test at 5%. As higher the pyrolysis final temperature was, lower was the yield of biochar, higher was the content of fixed carbon (T_{cf}), lower was the O/C and H/C ratios, higher was the thermogravimetric index (I_{TG}) and higher was the T_{ce} , indicating the increase in stability of these materials after pyrolysis, and this effect was more evident as higher was pyrolysis final temperature. The R_{cf} and R_{ce} varied little in all the treatments, indicating that no significant gain or loss independent of the feedstock and/or pyrolysis final temperature. High Pearson correlation (0.96) between R_{cf} and R_{ce} suggests that both approaches could be used to estimate the stable fraction of biochar. From ^{13}C NMR spectra it was observed that biochars produced at 350°C , signals relating to lignin were still present. For 450 and 550°C , the spectra were very similar, indicating that there is no need to produce biochar above these temperatures, since the structure of the materials slightly altered, with a predominance of aromatic structures. For biochars produced at 350°C , it was observed that thermochemical oxidation was responsible for removing the labile structures still present as well as aromatic structures less resistant to degradation. For 450 and 550°C , as they already had the predominance of aromatic structures, thermochemical oxidation has been mainly active in these structures, however much milder. The thermochemical oxidation was responsible for the functionalization of biochars, this effect being milder, as higher was pyrolysis final temperature. Thus, biochars produced at pyrolysis final temperatures up to 450°C , were more stable and therefore more resistant to degradation.

Key words: biochar, stability, oxidation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimentos dos produtos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira (base seca).....	2
Tabela 2. Teor de lignina de Klason (insolúvel) para as diferentes espécies.	13
Tabela 3. Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões O/C e H/C para as diferentes espécies <i>in natura</i> e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C.	17
Tabela 4. Temperaturas <i>onset</i> (T_O) para as matérias-primas <i>in natura</i> e seus respectivos biocarvões produzidos à 350, 450 e 550 °C.	24
Tabela 5. Índices termogravimétricos para as matérias-primas <i>in natura</i> e seus respectivos biocarvões produzidos à 350, 450 e 550 °C.	25
Tabela 6: Teores de carbono (C) antes e após a oxidação termoquímica para as diferentes espécies em função das diferentes temperaturas.	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos monômeros constituintes da lignina. a) hidroxifenila, b) guaiacila e c) siringila.	4
Figura 2. Programação da mufla para pirólise.....	8
Figura 3. Rendimentos dos produtos da pirólise para <i>Eucalyptus dunnii</i> em função das diferentes temperaturas finais de produção.	14
Figura 4. Rendimentos dos produtos da pirólise para <i>Eucalyptus urophylla</i> em função das diferentes temperaturas finais de produção.	14
Figura 5. Rendimentos dos produtos da pirólise para <i>Pinus caribaea</i> em função das diferentes temperaturas finais de produção.	15
Figura 6. Rendimentos dos produtos da pirólise para <i>Pinus taeda</i> em função das diferentes temperaturas finais de produção.	15
Figura 7. Diagrama de van Krevelen para as diferentes espécies <i>in natura</i> e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550°C.	18
Figura 8. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Eucalyptus dunnii</i>	19
Figura 9. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Eucalyptus urophylla</i>	19
Figura 10. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Pinus caribaea</i>	20
Figura 11. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Pinus taeda</i>	20
Figura 12. Rendimento em carbono fixo (R_{cf}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para as diferentes espécies estudadas. (DUN = <i>Eucalyptus dunnii</i> , URO = <i>Eucalyptus urophylla</i> , CAR = <i>Pinus caribaea</i> e TAE = <i>Pinus taeda</i>).	21
Figura 13. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para <i>Eucalyptus dunnii in natura</i> (DUN) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (DUN 350, DUN 450 e DUN 550, respectivamente).	22
Figura 14. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para <i>Eucalyptus urophylla in natura</i> (URO) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (URO 350, URO 450 e URO 550, respectivamente).	22
Figura 15. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para <i>Pinus caribaea in natura</i> (CAR) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (CAR 350, CAR 450 e CAR 550, respectivamente).	23
Figura 16. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para <i>Pinus taeda in natura</i> (TAE) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (TAE 350, TAE 450 e TAE 550, respectivamente).	23
Figura 17. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Eucalyptus dunnii</i>	27
Figura 18. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Eucalyptus urophylla</i>	27
Figura 19. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Pinus caribaea</i>	28
Figura 20. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para <i>Pinus taeda</i>	28
Figura 21. Rendimento em carbono estável em função das diferentes temperaturas finais de produção de biochar par as diferentes espécies estudadas. (DUN = <i>Eucalyptus dunnii</i> , URO = <i>Eucalyptus urophylla</i> , CAR = <i>Pinus caribaea</i> e TAE = <i>Pinus taeda</i>).	29
Figura 22. Correlação de Pearson entre os teores de carbono fixo e de carbono estável.	30

Figura 23. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para <i>Eucalyptus dunnii</i> in natura (DUN) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C (DUN 350, DUN 450 e DUN 550, respectivamente).....	31
Figura 24. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para <i>Pinus caribaea</i> in natura (CAR) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C (CAR 350, CAR 450 e CAR 550, respectivamente).....	31
Figura 25. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de <i>Eucalyptus dunnii</i> produzido a 350 °C antes (DUN 350) e após oxidação termoquímica (DUN 350 OX).	33
Figura 26. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para biocarvão de <i>Eucalyptus dunnii</i> produzido a 450 °C antes (DUN 450) e após oxidação termoquímica (DUN 450 OX).	33
Figura 27. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para biocarvão de <i>Eucalyptus dunnii</i> produzido a 550 °C antes (DUN 350) e após oxidação termoquímica (DUN 550 OX).	34
Figura 28. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido resultantes da diferença entre o biocarvão antes e após a oxidação termoquímica para <i>Eucalyptus dunnii</i> nas diferentes temperaturas de produção.	35
Figura 29. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de <i>Pinus caribaea</i> produzido a 350 °C antes (CAR 350) e após oxidação termoquímica (CAR 350 OX).	35
Figura 30. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de <i>Pinus caribaea</i> produzido a 450 °C antes (CAR 450) e após oxidação termoquímica (CAR 450 OX).	36
Figura 31. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de <i>Pinus caribaea</i> produzido a 550 °C antes (CAR 550) e após oxidação termoquímica (CAR 550 OX).	36
Figura 32. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido resultantes da diferença entre o biocarvão antes e após a oxidação termoquímica para <i>Pinus caribaea</i> nas diferentes temperaturas de produção.	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Pirólise.....	2
2.2	Resíduos Florestais como Fonte de Matéria-Prima para a Produção de Biocarvão	3
2.3	Biocarvão	5
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	6
3.1	Obtenção e Preparo das Matérias-Primas	6
3.2	Determinação do Teor de Lignina de Klason (insolúvel)	6
3.3	Pirólise.....	7
3.4	Análise Elementar (CHN/O)	9
3.5	Análise Química Imediata	9
3.5.1	Rendimento em carbono fixo.....	10
3.6	Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)	10
3.7	Oxidação Termoquímica	11
3.7.1	Rendimento em carbono estável	11
3.8	Ressonância Magnética Nuclear no ^{13}C no Estado Sólido (RMN ^{13}C)	12
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1	Teor de Lignina de Klason	12
4.2	Rendimentos dos Produtos da Pirólise	13
4.3	Análise Elementar (CHN/O)	16
4.3.1	Diagrama de van Krevelen	17
4.4	Análise Química Imediata	18
4.4.1	Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas	18
4.4.2	Rendimento em carbono fixo (R_{cf})	21
4.5	Análise Termogravimétrica (TGA/DTA).....	22
4.5.1	Temperatura <i>onset</i> (T_{O})	24
4.6	Oxidação Termoquímica	26
4.6.1	Teor de carbono estável (T_{ce}).....	26
4.6.2	Rendimento em carbono estável (R_{ce})	28
4.6.3	Correlação de Pearson entre T_{cf} e T_{ce}	30
4.7	Ressonância Magnética Nuclear no ^{13}C no Estado Sólido (RMN ^{13}C)	30
4.7.1	RMN ^{13}C para o estudo da pirólise	30
4.7.2	RMN ^{13}C para o estudo da oxidação termoquímica	32
5	CONCLUSÕES.....	38
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um país com grande potencial para o aproveitamento de biomassa no processo de conversão termoquímica, destacando-se a madeira e resíduos florestais; os resíduos agrícolas; os resíduos pecuários e o lixo urbano.

A pirólise, também chamada de carbonização é um processo de conversão termoquímica de biomassa, em que além de energia são obtidos produtos sólidos, líquidos e gases.

Carvão vegetal é o termo genérico do produto sólido obtido da carbonização da biomassa, em especial a madeira. A obtenção do carvão vegetal é prática conhecida desde longa data na história da humanidade, mas o grande desenvolvimento da indústria do carvão vegetal ocorreu durante o curso da 2ª Guerra Mundial. Neste período, os objetivos se concentravam no fornecimento de matéria-prima para a indústria, produção de carvão para gasogênios e síntese de combustíveis (MASUDA, 1983). O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, com uma produção em 2007 de aproximadamente 10 milhões de toneladas (AMS, 2009), cujo destino principal é a indústria siderúrgica.

O Brasil possui 6,51 milhões de ha de área florestal (AMS, 2011). Em 2008, a silvicultura foi responsável por cerca de 64% da produção total de carvão vegetal, por cerca de 50% da produção total da lenha, e de aproximadamente 88% da madeira em tora produzida no país, sendo que tal composição se deve ao fato de o setor industrial madeireiro, em consonância com legislação ambiental, estar atuando no sentido de diminuir a pressão sobre os recursos naturais em geral.

Nos últimos anos, o termo “biocarvão” vem obtendo destaque no meio científico. Trata-se de termo utilizado para o produto sólido obtido a partir da pirólise de materiais lignocelulósicos com o objetivo de concentrar carbono numa forma mais resistente à degradação, quando comparado com materiais *in natura*, para ser aplicado ao solo de forma intencional, visando obter estoque de carbono no solo e benefícios agrícolas e florestais (melhoria das características químicas, físicas e biológicas do solo).

O setor florestal brasileiro produz grande quantidade de resíduos lignocelulósicos, produzidos diretamente em indústrias de processamento mecânico da madeira, bem como subprodutos nas indústrias de celulose e papel, painéis de madeira e biorrefinarias. Sendo assim, este setor pode fornecer quantidade considerável de matéria-prima para a produção de biocarvão.

Apesar do tema “biocarvão” ser relativamente recente, a evolução nas pesquisas é considerável, e os resultados demonstram que o biocarvão não é composto somente de carbono estável, ou seja, totalmente resistente à degradação. Certa porção do material é mineralizada com certa facilidade uma vez aplicado ao solo, sendo essa condição dependente não somente das características da matéria-prima utilizada, mas principalmente das condições de pirólise, principalmente da temperatura final de produção.

Desta forma, não está plenamente esclarecido o quanto o biocarvão pode estocar de carbono e quais seriam as condições ideais para a produção do mesmo, considerando as variáveis intrínsecas das diversas fontes de materiais lignocelulósicos e das tecnologias de conversão térmica da biomassa.

Portanto, esforços têm sido tomados para o desenvolvimento de metodologias que quantifiquem a fração estável presente no biocarvão, de forma rápida, de fácil reprodução, e que de alguma maneira, represente as condições reais de campo.

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar os efeitos da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de resíduos florestais de espécies de coníferas (*Pinus caribaea* e *Pinus taeda*) e folhosas (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus urophylla*).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Pirólise

O termo pirólise (do grego *pyros* = fogo e *lyses* = quebra), é um termo genérico, utilizado principalmente para tecnologias de conversão termoquímica de biomassa e o mesmo pode ser encontrado na literatura como carbonização ou destilação seca. Neste trabalho, será denominada pirólise a tecnologia de termoconversão da biomassa, através de uma programação de tempo, temperatura e atmosfera controladas, na qual são produzidos três produtos principais: sólido (biocarvão), líquido (bioóleo) e gasoso.

Bridgwater (2001) propõe a divisão do termo pirólise em função das características do processo, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos obtidos por diferentes métodos de pirólise de madeira (base seca).

Métodos		Rendimentos em:		
		Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperatura de processo moderada (450-550°C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa (< 2 s) com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Carbonização (ou Pirólise lenta)	Baixas temperaturas (400-450°C), curtos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900°C), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

Fonte: (BRIDGWATER, 2001).

O comportamento da madeira, durante o processo de pirólise, representa o somatório do comportamento de cada um dos seus principais componentes (OLIVEIRA, 1982). Segundo Wenzl (1970), a pirólise da madeira é a decomposição térmica parcial da mesma, num ambiente fechado e com quantidades controladas de oxigênio, envolvendo uma série de transformações físicas e químicas complexas. Este processo consiste, basicamente, em concentrar carbono e retirar oxigênio e hidrogênio da madeira, sendo bastante dependente da temperatura final de pirólise. Ainda assim, durante a retirada do oxigênio da constituição da madeira parte do carbono associado ao oxigênio na forma de gases, é perdida (WENZL, 1970).

Vários autores discutem a pirólise como um fenômeno que acontece por fases, sendo estas, caracterizadas por regiões bem distintas em grau de decomposição térmica e podem ser percebidas numa mesma peça de madeira sob aquecimento (GOLDSTEIN, 1973; OLIVEIRA, 1982).

A partir de 150°C, inicia-se a fase A, quando se observa a presença de ácido fórmico, ácido acético, do glioxal e de gases efluentes constituídos de vapor d'água e traços de dióxido de carbono (KOLLMAN & COTÊ JR, 1968; GOLDSTEIN, 1973; LEVAN & WINANDY, 1990).

Entre 200 e 280 °C ocorre a fase B, na qual são produzidos gases semelhantes aos da fase A, havendo apenas uma moderação na quantidade de vapor d'água desprendido e a liberação de monóxido de carbono (GOLDSTEIN, 1973). As reações químicas são de natureza endotérmica e os gases produzidos não combustíveis (KOLLMAN & COTÊ JR, 1968). Numa segunda fase ocorre a quebra das hemiceluloses, a despolimerização da celulose nas regiões amorfas e a ruptura da lignina em blocos complexos. (BROWNE, 1958).

Após os 280°C, inicia-se a fase C, quando ocorre a pirólise propriamente dita. As reações são exotérmicas e a decomposição térmica da madeira pode se manter apenas com a energia liberada da quebra das ligações das unidades básicas de celulose, hemiceluloses e lignina. A degradação térmica nesta faixa gera monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrogênio, que evoluem no sistema, diluídos com os produtos da pirólise das fases A e B. Também são gerados alcatrões que, nestas condições, são altamente inflamáveis. Os alcatrões, gerados na terceira fase, constituídos por produtos líquidos com alto ponto de ebulição, são levados para fora do corpo sólido pelos gases e vapores da pirólise. A massa sólida, resultante da pirólise, na fase C, é o que se denomina neste estudo de biocarvão. Os produtos volatilizados podem sofrer uma nova pirólise (pirólise secundária) e reagir entre si, antes de deixarem o sistema (BROWNE, 1958; KOLLMAN & COTÊ JR, 1968; WENZL, 1970).

As hemiceluloses, a celulose e a lignina são os principais componentes químicos da madeira. Durante a pirólise, as hemiceluloses são os componentes menos estáveis à degradação térmica, devido à sua natureza amorfa. A sua degradação inicia-se em torno dos 250 °C, estando quase completa em torno dos 325 °C (OLIVEIRA, 1982). As hemiceluloses produzem mais gases não combustíveis e mais alcatrão do que a celulose. A maior parte do ácido acético produzido durante a pirólise é atribuída às hemiceluloses (BROWING, 1974; SHAFIZAGEH & DEGROOT, 1976; LEVAN & WINANDY, 1990). Segundo Shafizadeh & DeGroot (1976), a celulose, principal componente químico da madeira, se decompõe a temperaturas entre 260 e 350 °C, sendo responsável pela produção da maior parte dos voláteis inflamáveis (MARTINS, 1982). Os produtos formados na pirólise inicial da celulose, a pirólise primária, sofrem uma pirólise secundária. Como por exemplo, tem-se a levoglucosana decompondo-se, em temperaturas acima de 270°C, em água, formaldeído, ácido acético e fenóis (SHAFIZAGEH & DEGROOT, 1976).

A lignina contribui, predominantemente, para a formação de um resíduo sólido rico em carbono. Em virtude da sua estrutura altamente complexa, o mecanismo de reação de degradação térmica é pouco conhecido. A degradação da lignina pode ocorrer por fragmentação termolítica e por desidratação (Browne, 1958). Entre 150 °C e 300 °C ocorre a quebra das ligações éter e, próximo aos 300°C, das ligações aromáticas. A essa altura, as cadeias alifáticas destacam-se das cadeias aromáticas e, finalmente, rompem-se as ligações carbono-carbono às temperaturas compreendidas entre 370 e 400°C (OBST, 1990; LEVAN & WINANDY, 1990). Embora a degradação da lignina se inicie em temperaturas mais baixas do que as observadas no caso da holocelulose, o processo ocorre de uma forma mais lenta e, por isso, tal constituinte é o principal responsável pela formação do material residual, representando cerca de 50% da sua própria massa inicial, a uma temperatura final de 450°C (SHAFIZAGEH & DEGROOT, 1976).

2.2 Resíduos Florestais como Fonte de Matéria-Prima para a Produção de Biocarvão

O setor florestal brasileiro corresponde a 4% do produto interno bruto (PIB), sendo representado principalmente pelas indústrias de celulose e papel, carvão vegetal e processamento mecânico da madeira. A indústria brasileira produziu no ano de 2000 cerca de 166,31 milhões de metros cúbicos de madeira, de reflorestamento ou nativa, onde pelo menos a metade deste volume foi transformada em resíduo (CARVALHO & CÂMARA, 2002). De acordo com dados da SECTAM (2002), cerca de 65% da tora é desperdiçada, transformando-se em resíduos, sendo somente 35% de cada tora transformada em produtos. O aumento da eficiência do processamento industrial da madeira teria efeito direto na quantidade da área florestada necessária para manter os atuais níveis de produção (UHL & ALMEIDA, 1996).

Essa eficiência poderia ser aumentada através de estratégias simples como a manutenção de equipamentos e no treinamento de mão-de-obra.

A disponibilização dos resíduos, sem uma destinação adequada, gera graves problemas ambientais, como o assoreamento e poluição dos rios; a poluição do ar, em função da combustão para eliminação desse material, que poderia ser destinado para outros fins; bem como o desperdício de matéria-prima aproveitada na indústria (BRAND et al., 2002).

A Legislação Brasileira aponta a auto-responsabilidade das empresas na remoção, estocagem e tratamento de resíduos gerados pelos processos de produção, a partir de procedimentos adequados para a conservação do ambiente (LEEUEWSTEIN, 2001).

De acordo com a Resolução do CONAMA nº 237, de 19 de dezembro de 1997, a própria atividade poluidora deverá promover o tratamento e disposição final de seus resíduos. Desta forma, o empreendimento não deverá colocar dificuldades para realizar determinadas ações, pois é seu dever fazê-las. Assim, as serrarias, por exemplo, deverão identificar empreendimentos que utilizem, ou possam vir a utilizar resíduos de madeira em seus processos produtivos como matéria-prima.

O Brasil possui 6,51 milhões de ha de área florestal (AMS, 2011) sendo os gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* os mais plantados. Desta forma, representam grande potencial na geração de matéria-prima (resíduos lignocelulósicos) para a produção de biocarvão.

Além disso, coníferas e folhosas possuem diferentes composições químicas, principalmente quando se avalia o teor e a composição estrutural da lignina. Em geral, coníferas apresentam teor de lignina superior quando comparadas às folhosas. A lignina é constituída por três tipos de monômeros diferentes, constituídos por um anel fenólico ligado a uma cadeia de três carbonos que possui um grupo hidroxila no carbono terminal. O que distingue estes três monômeros é a ausência de substituinte metoxila (álcool cumarílico), a presença de uma metoxila (álcool coniferílico) e a existência de dois grupos metoxila (álcool sinapílico). Os monômeros da lignina são muitas vezes mencionados fazendo alusão apenas à parte fenólica. Assim, os monômeros podem ser designados por hidroxifenila (sem metoxilas), guaiacila (possui uma metoxila) e siringila (possui dois grupos metoxila), conforme esquema da Figura 1. A lignina das coníferas é formada majoritariamente por unidades guaiacila (G), enquanto a lignina de folhosas também apresenta unidades siringila (S) (GRAÇA, 2006)

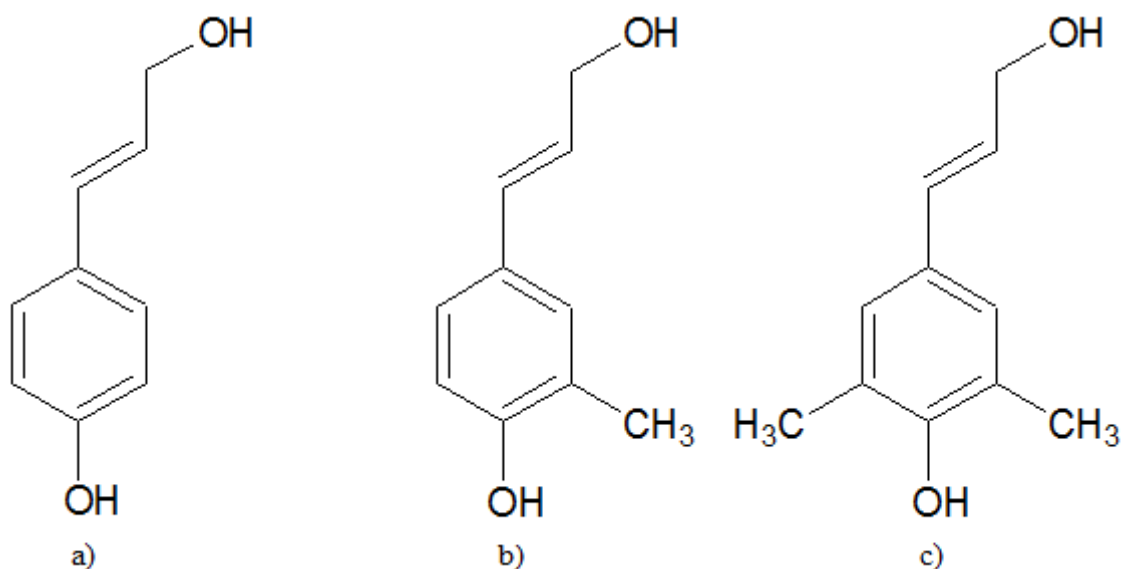


Figura 1. Esquema dos monômeros constituintes da lignina. a) hidroxifenila, b) guaiacila e c) siringila.

2.3 Biocarvão

O termo biocarvão ou *biochar* (do grego *bios* = vida e do inglês *char* = carvão) foi proposto a partir dos estudos da matéria orgânica das Terras Pretas de Índios (TPI's), em concordância com questionamentos que envolvem o manejo sustentável de solos, mudanças climáticas globais e estoque de carbono (LEHMANN & JOSEPH, 2009). O termo é usado para materiais lignocelulósicos submetidos à pirólise (em ambientes com pouco ou nenhum suprimento de oxigênio), semelhante ao processo de produção de carvão vegetal. No entanto, biocarvão distingue de carvão vegetal e outros materiais semelhantes, uma vez que é produzido para ser aplicado ao solo, com o intuito de melhorar suas características químicas, físicas e biológicas. O uso distinto deste material apresenta alguns requisitos e desafios que são diferentes das suas outras (mais tradicionais) utilizações (MAŠEK et al., 2011). O mesmo termo pode ser encontrado na literatura como *black carbon*, carbono pirogênico e outros, os quais caracterizam termos mais genéricos que incluem uma gama de materiais ricos em carbono, originados de processos de termoconversão naturais ou não. Neste trabalho, é denominado biocarvão o produto sólido da pirólise, o qual é produzido com o intuito de ser aplicado ao solo, visando benefícios agronômicos e estoque de carbono.

As TPI's são solos altamente férteis, que possuem uma camada que pode chegar a 2 m de profundidade, rica em matéria orgânica, com a presença de peças de cerâmica, bem como outras evidências de atividade humana (KÄMPF et al., 2003), o que sugere a sua ocorrência, quer seja de forma intencional ou não, dependente de atividades antrópicas praticadas pelos antigos povos que habitavam a Bacia Amazônica. A alta fertilidade das TPI's é atribuída não somente aos elevados teores de matéria orgânica, mas principalmente às propriedades físico-químicas desta. Esses solos apresentam teores de carbono de até 150 g kg⁻¹ de solo, enquanto os solos adjacentes apresentam valores de apenas 20-30 g kg⁻¹ (SOMBROEK et al., 1993; WOODS & MCCANN, 1999; GLASER et al., 2001).

O estoque de C nas TPI's pode ter uma ordem de magnitude maior e ser até seis vezes mais estável que nos solos adjacentes, sendo o C adicional encontrado principalmente na forma de carbono pirogênico (GLASER et al., 2001), que é derivado da pirólise total ou parcial de materiais lignocelulósicos, composto principalmente de unidades poliaromáticas condensadas, deficientes em hidrogênio e oxigênio, com diferentes tamanhos e nível organizacional (KRAMER et al., 2004). Esse material é altamente resistente à oxidação térmica, química e à foto-oxidação (SKJEMSTAD et al., 1996), e devido a essa recalcitrância, sua incorporação ao solo é um importante mecanismo de sequestro de carbono (GLASER et al., 2001; MASIELLO, 2004). A oxidação parcial das unidades aromáticas periféricas, quer de forma biótica ou abiótica, produz grupos carboxílicos (GLASER et al., 2001; KRAMER et al., 2004; MASIELLO, 2004; NOVOTNY et al., 2007) ligados diretamente às estruturas aromáticas recalcitrantes, os quais têm um importante papel para a fertilidade das TPI's, contribuindo para a elevada acidez total (CTC). Adicionalmente, sua estrutura aromática recalcitrante garante a sustentabilidade dessa fertilidade (NOVOTNY et al., 2007).

Ainda que o objetivo primário da aplicação de biocarvão no solo seja o estoque de carbono, vários autores relataram efeitos benéficos em aumento de produtividade (MAJOR et al., 2010; GRABER et al., 2010; JEFFERY et al., 2011; van ZWIETEN et al., 2010). Muitas vezes, esse aumento da produtividade vem associado às melhorias das propriedades químicas e físicas do solo (HOSSAIN et al., 2010; GLASER et al., 2002, LAIRD et al., 2010, van ZWIETEN et al., 2010). Outro efeito benéfico importante da aplicação de biocarvão no solo é a mitigação das emissões de gases de efeito estufa (SINGH et al., 2010), bem como a redução da biodisponibilidade de compostos tóxicos (JANG et al., 2010; BEESLEY et al., 2010; CHEN & YUAN, 2010). No entanto, grande parte destes resultados foi dependente não

somente do biocarvão utilizado, no qual deve-se levar em consideração a matéria-prima e as condições de produção, bem como da cultura e solos avaliados.

Embora o biocarvão seja muitas vezes considerado como “inerte”, nota-se que este material é oxidado e, finalmente, mineralizado em gás carbônico durante longos períodos de tempo (Goldberg, 1985). No entanto, ainda não está claro quanto deste material é rapidamente oxidado, ou seja, quanto deste material, de fato, permanece no solo por longos períodos de tempo.

Alguns autores já propuseram metodologias utilizando-se da oxidação aeróbica à alta temperatura (MORTERRA et al, 1984; TOLES et al., 1999), de reações com forte oxidantes químicos (MORENO-CASTILLA et al., 2000), ou oxidação por ozônio (SERGIDES et al, 1987; KAWAMOTO et al., 2005), as quais demonstraram que biocarvão pode ser abioticamente oxidado a curto prazo. Outros autores sugerem que a oxidação abiótica pode ocorrer através de adsorção química de oxigênio por processos de envelhecimento (PURI, 1963; PURI, 1970; BILLINGE & EVANS, 1984; ADAMS et al., 1988). No entanto, a curto prazo, a oxidação sob atmosfera e temperatura ambiente ainda não tem sido reconhecida e/ou suficientemente quantificada, e o grau de ambos efeitos (abióticos e biótico) da oxidação ainda não é suficientemente claro (CHENG et al. 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção e Preparo das Matérias-Primas

Para este trabalho foram utilizadas amostras de madeira de coníferas: *Pinus caribaea* (CAR) e *Pinus taeda* (TAE) e folhosas: *Eucalyptus dunnei* (DUN) e *Eucalyptus urophylla* (URO). As amostras de *Eucalyptus dunnei* e *Pinus caribaea* foram obtidas de plantios experimentais da Embrapa Florestas, localizada em Colombo-PR e as amostras de *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* foram obtidas de plantios experimentais no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizado em Seropédica-RJ.

As amostras de madeiras foram moídas em moinho de facas e em seguida, classificadas para maior homogeneidade do tamanho das partículas, sendo utilizada para pirólise a fração retida entre as peneiras de 0,5 e 2,00 mm (item 3.3) e a fração retida entre as peneiras de 40 Mesh (0,420 mm) e 60 Mesh (0,250 mm) para a determinação do teor de lignina de Klason (item 3.2) e para a análise termogravimétrica (item 3.6).

3.2 Determinação do Teor de Lignina de Klason (insolúvel)

O teor de lignina de Klason das amostras das madeiras foi determinado segundo Abreu et al. (2006) com algumas adaptações. Para cada tipo de madeira foram feitas três repetições. Inicialmente, as amostras de madeiras foram preparadas de forma a se obter madeira livre de extrativos. Para isto, aproximadamente 15 g de amostra seca ao ar foram acondicionadas em envelope de papel filtro que foi colocado em extrator Soxhlet. Em seguida, procedeu-se a extração em mantas de aquecimento, seguindo a série eluotrópica na ordem: ciclohexano, acetato de etila e álcool metílico, durante 4 horas para cada solvente.

Para determinar o teor de umidade, que posteriormente seria descontado da massa inicial das amostras, pesou-se uma certa quantidade de amostra de madeira livre de extrativos e em seguida, esta amostra foi seca em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até peso constante. O teor de umidade foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100$$

Onde:

M_u = Massa de madeira livre de extrativos úmida (em g).

M_s = Massa de madeira livre de extrativos seca (em g).

Para a determinação do teor de lignina de Klason, transferiu-se aproximadamente 0,3 g de amostra de madeira livre de extrativos para um tubo de ensaio, onde lentamente adicionou-se 7 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72%. As amostras foram mantidas em banho-Maria (25 - 30°C) por 1 h, homogeneizando-se frequentemente com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, transferiu-se toda a suspensão para um balão de 250 mL, onde diluiu-se a solução de ácido sulfúrico, adicionando-se 84 mL de água destilada. As amostras foram mantidas em mantas de aquecimento sob refluxo por 4 h. Após esse período, lavou-se o resíduo com aproximadamente 500 mL de água destilada quente em um funil de placa sinterizada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a $103^\circ \pm 2^\circ C$, até peso constante. O teor de lignina foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100$$

Onde:

M_i = Massa de madeira livre de extrativos (aproximadamente 0,3 g), descontando-se o teor de umidade.

M_f = Massa do resíduo seco (em g), obtida após a análise.

3.3 Pirólise

Como o objetivo deste trabalho é o estudo do material sólido da pirólise (biocarvão), optou-se pela pirólise lenta, uma vez que esta apresenta os maiores rendimentos em sólidos.

Inicialmente, as amostras de madeiras foram secas em estufa a $103^\circ \pm 2^\circ C$ por 48 h para remoção e padronização do teor de umidade antes de ser iniciada a pirólise.

Pesou-se aproximadamente 10 g de amostra de madeira, acondicionadas em tubos de papel alumínio comercial inseridos em cilindros metálicos.

A pirólise foi realizada em triplicata, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$ até a temperatura final de tratamento (350, 400, 450, 500 e 550°), sendo esta temperatura mantida por 60 min. Após este tempo, desligou-se a mufla para o resfriamento dos materiais, conforme esquema ilustrado na Figura 2. O equipamento utilizado foi uma mufla Quimis, modelo 319 com suprimento de oxigênio limitado, equipada com controlador/indicador térmico Incon, modelo CNT 110 e adaptada com condensadores de Liebig acoplados a Kitazatos para coleta dos gases condensáveis (obtenção do bioóleo)

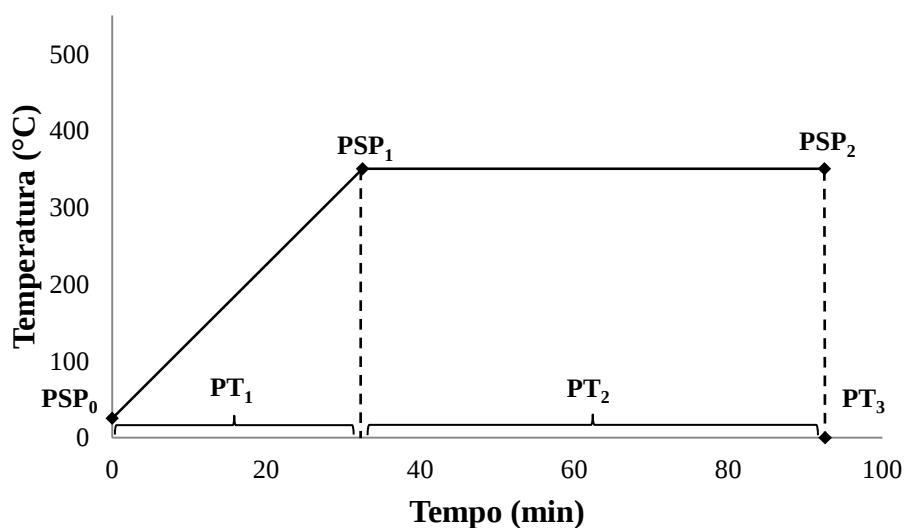


Figura 2. Programação da mufla para pirólise.

Onde:

PSP₀ (ou T_i) = Temperatura ambiente inicial (± 25 °C).

PSP₁ e PSP₂ (ou T_f) = Temperatura final de tratamento.

PT₁ = Tempo gasto da T_i até a T_f a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, calculado de acordo com a seguinte equação:

$$PT_1 = \frac{T_f - T_i}{10}$$

PT₂ = Tempo de tratamento (60 min).

PT₃ = 0 (desligamento da mufla para resfriamento dos materiais produzidos).

Após o resfriamento da mufla, os materiais sólidos produzidos (biochar) foram acondicionados em dessecador por aproximadamente 1 hora antes da pesagem para o cálculo de rendimento.

Os rendimentos dos produtos da pirólise (sólido: biochar, líquido: bioóleo e gasoso: gases) foram calculados de acordo com as seguintes equações:

Rendimento sólido (R_s):

$$R_s(\%) = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100$$

Onde:

M_i = Massa sólida inicial (± 10 g).

M_f = Massa sólida final (em g), obtida após a pirólise.

Rendimento líquido (R_l):

$$R_l(\%) = \frac{K_f}{M_i} \cdot 100$$

Onde:

M_i = Massa sólida inicial (± 10 g).

K_f = Massa líquida obtida pela condensação de gases após a pirólise.

Rendimento gasoso (R_g):

$$R_g(\%) = 100 - (R_s + R_l)$$

3.4 Análise Elementar (CHN/O)

Para esta análise, pesou-se cerca de 3 mg de amostra em cápsulas de estanho, em microbalança PerkinElmer modelo AD6. Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) das amostras de madeira *in natura*, e dos biochars produzidos a 350, 450 e 550 °C foram obtidos pelo método da combustão seca (Dumas) em equipamento Perkin Elmer modelo CHNS/O 2400 Serie II. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença.

Para a apresentação dos dados através do diagrama de van Krevelen, onde é possível obter informações sobre mudanças que ocorrem na estrutura química dos materiais após a pirólise, determinou-se as razões molares O/C e H/C.

3.5 Análise Química Imediata

Os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados segundo a norma ASTM D-1762-64 adaptada por Oliveira (1982).

Inicialmente, as amostras de biochar foram maceradas utilizando-se um grau de porcelana e classificadas, utilizando-se a fração retida entre as peneiras de 40 Mesh (0,420 mm) e 60 Mesh (0,250 mm). As amostras foram secas em estufa a $103^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ por 24h, para remoção e padronização do teor de umidade das amostras antes de ser iniciada a análise.

Para a determinação do teor de voláteis (T_v), pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra em cadinho de porcelana (tampado), que foi levado a uma mufla regulada a $\pm 950^\circ\text{C}$, onde permaneceu sobre a porta da mufla aberta por 2 min; em seguida, na borda da mufla por 3 min e no interior da mufla com a porta fechada por 6 min.

Após isto, as amostras foram mantidas em dessecador por aproximadamente 1 h antes da pesagem para o cálculo do teor de voláteis, de acordo com a seguinte equação:

$$T_v(\%) = (M_i - M_v).100$$

Onde:

T_v = Teor de voláteis (%)

M_i = Massa inicial ($\pm 1,0$ g).

M_v = Massa após análise (voláteis).

Para a determinação do teor de cinzas (T_c), conduziu-se a mesma amostra (após a análise de voláteis), dentro do mesmo cadinho (destampado), para o interior da mufla com a porta fechada, regulada a $\pm 750^\circ\text{C}$ por 6 h.

Após isto, as amostras foram mantidas em dessecador por aproximadamente 1 h antes da pesagem para o cálculo do teor de cinzas, de acordo com a seguinte equação:

$$T_c(\%) = M_c. 10$$

Onde:

T_c = Teor de cinzas (%)

M_c = Massa após análise (cinzas).

O teor de carbono fixo (T_{cf}) foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$T_{cf}(\%) = 100 - (T_v + T_c)$$

Onde:

T_v = Teor de voláteis (%)

T_c = Teor de cinzas (%)

3.5.1 Rendimento em carbono fixo

Em um estudo de revisão sobre a arte, ciência e tecnologia de produção de carvão vegetal, Antal & Grønli (2003) reportaram que já em 1853, Viollete havia chamado à atenção para a instável representatividade da eficiência de carbonização somente com base no rendimento gravimétrico do produto sólido (R_s). Nesse sentido, seria mais representativo da eficiência da carbonização, o cálculo do rendimento em carbono fixo (R_{cf}), como sendo uma relação entre o rendimento gravimétrico do produto sólido da pirólise e o teor de carbono fixo dado pela análise imediata, de acordo com a seguinte equação:

$$R_{cf}(\%) = \frac{R_s \cdot T_{cf}}{100}$$

Onde:

R_{cf} = Rendimento em carbono fixo;

R_s = Rendimento do produto sólido;

T_{cf} = Teor de carbono fixo.

3.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

A estabilidade térmica das amostras de madeira *in natura* e dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C foi determinada através da análise termogravimétrica, na qual é possível monitorar a relação de perda de massa em função da temperatura, quando uma amostra é submetida a uma programação controlada de tempo e temperatura, sob uma atmosfera específica.

Esta análise foi realizada em um equipamento DTG 60/60H Shimadzu, no qual é possível obter as curva de perda de massa da amostra em função da programação de tempo e temperatura pré-estabelecidos (TGA) e a curva da diferencial entre a amostra e a referência (DTA) simultaneamente.

Para esta análise, utilizou-se aproximadamente 5 mg de amostra acondicionada em porta-amostra de alumina, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de gás a 20 mL.min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a partir da temperatura inicial ambiente (± 25°C) até a temperatura final de 600 °C.

Posteriormente, os dados foram processados utilizando-se o Software TA60[®] versão 2.1.1, onde, determinou-se a temperatura *onset* (T_0), como sendo a temperatura onde a velocidade de degradação é máxima, dada pela temperatura relacionada ao pico máximo da curva DTA. A partir da curva TA, considerando a perda de massa até 105 °C relacionada ao teor de umidade, determinou-se as porcentagens de perda de massa, nos intervalos de 105 à

350 °C ($M_{105-350}$) e 350 à 600 °C ($M_{350-600}$), para a determinação do índice termogravimétrico (I_{tg}), adaptado de Benites et al. (2005), de acordo com a seguinte equação:

$$I_{tg} = \frac{M_{350-600}}{M_{105-350}}$$

Onde:

$M_{105-350}$ = Perda de massa no intervalo de 105 à 350 °C

$M_{350-600}$ = Perda de massa no intervalo de 350 à 600 °C

3.7 Oxidação Termoquímica

A oxidação termoquímica foi realizada segundo Mašek et al. (2011), como sendo uma proposta de envelhecimento acelerado do biocarvão com a intenção de oxidar a fração instável (mais lábil), e avaliar a estabilidade do material, quantificando o teor de carbono estável remanescente após a oxidação termoquímica.

Para esta análise, inicialmente as amostras de biocarvão foram pulverizadas em moinho de bolas para aumentar a exposição física das partículas e em seguida, secas em estufa a 80 °C por 24 h. Pesou-se aproximadamente 0,2 g de amostra em tubo de ensaio, em seguida adicionou-se 7 mL de solução de peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) a 5 %, sob agitação em aparelho do tipo vortex. As amostras foram então mantidas em estufa a 80 °C por 48 h sob agitação periódica (intervalos de aproximadamente 2 h). Após este período, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24h.

Foram realizadas análises elementares (teor de C) no biocarvão antes e após a oxidação termoquímica e o teor de carbono estável (T_{ce}) foi calculado de acordo com a seguinte equação

$$T_{ce}(\%) = 100 - \left(\frac{MC_i - MC_f}{M_i} \cdot 100 \right)$$

Onde:

MC_i = Massa de carbono inicial (dada pela análise elementar)

MC_f = Massa de carbono final (dada pela análise elementar)

M_i = Massa inicial da amostra (aproximadamente 0,2 g)

3.7.1 Rendimento em carbono estável

Assim como descrito no item 3.5.1, propôs-se o mesmo procedimento para a obtenção do rendimento em carbono estável, calculado de acordo com a seguinte equação:

$$R_{ce}(\%) = \frac{R_s \cdot T_{ce}}{100}$$

Onde:

R_s = Rendimento em sólidos;

T_{ce} = Teor de carbono estável.

3.8 Ressonância Magnética Nuclear no ^{13}C no Estado Sólido (RMN ^{13}C)

Formalmente a RMN é dedicada ao estudo da dinâmica dos spins nucleares dos átomos que formam parte das moléculas. A RMN no contexto do estudo de materiais orgânicos e aplicações afins é conhecida como RMN de estado sólido. Nesta área de pesquisa, os diferentes ambientes químicos dos sistemas moleculares de interesse possuem uma grande variedade de orientação, que é característica de um sistema altamente anisotrópico.

Para quebrar essa anisotropia, a técnica se apóia em procedimentos mecânicos para tentar cancelar esse efeito. Um desses procedimentos é conhecido como rotação no ângulo mágico (magic angle spinning), que consiste na rotação do porta-amostra em velocidades desde 1 kHz até 18 kHz, onde o eixo de rotação do porta-amostra e a direção de um campo magnético estático intenso (da ordem de 11,7 Tesla) formam um ângulo aproximado de $54,7^\circ$. Diminuído os efeitos de anisotropia, pode-se manipular os spins utilizando campos magnéticos da ordem de alguns mili Gauss até alguns Gauss.

Os núcleos de interesse são geralmente de carbono, fósforo, nitrogênio, sempre associado aos núcleos de hidrogênio. À exceção do núcleo de fósforo, os núcleos de carbono e nitrogênio são pouco abundantes, dificultando sua detecção via RMN. Para resolver este problema, são utilizados procedimentos de transferência de magnetização de núcleos abundantes, como no caso do hidrogênio e flúor, para aqueles pouco abundantes, técnica essa denominada de polarização cruzada (cross polarization). Num primeiro momento, observa-se os núcleos de carbono, porque este núcleo serve como um indicador da presença dos diferentes ambientes químicos presentes nas amostras de interesse. Quando este procedimento não é suficiente para a descrição do sistema físico, observa-se o nitrogênio. Ainda assim não sendo suficiente, observa-se outros núcleos e assim por diante (WILSON, 1987).

Os espectros de RMN ^{13}C no estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Varian 500 MHz, utilizando-se uma sonda de tripla ressonância T3 NB HXY de 4 mm para implementar o experimento VACP-MAS (Variable Amplitude Cross Polarization – Magic Angle Spinning) para detectar os núcleos de ^{13}C das amostras de madeiras *in natura* e dos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C para as espécies *Eucalyptus dunnii* (folhosa) e *Pinus caribaea* (conífera), sendo a velocidade de giro dos rotores de 15 kHz, sob ar comprimido seco em temperatura ambiente.

O tempo de calibração dos pulsos de $\pi/2$ para os núcleos de hidrogênio foi de 3.4 μs , o tempo de aquisição do sinal do carbono foi de 16 ms e o tempo de repetição de 500 ms.

Inicialmente, procedeu-se a calibração do equipamento utilizando-se amostra do aminoácido Glicina tendo como referência, os carbonos de metila em 43,7 ppm, sendo a velocidade de giro dos rotores de 5 kHz, sob ar comprimido seco em temperatura ambiente.

Posteriormente, os dados foram processados no software VNMRJ[®] versão 3.1 (Agilent).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor de Lignina de Klason

Brito & Barrichelo (1980a) relataram a correlação positiva entre os teores de lignina de madeiras de espécies do gênero *Eucalyptus* com o rendimento gravimétrico em sólidos na pirólise e com o teor de carbono fixo na análise imediata. O conhecimento do teor de lignina da matéria-prima utilizada na produção de biocarvão é importante, pois a lignina, quando comparada aos outros componentes da parede celular, como a hemicelulose e a celulose, apresenta maior resistência à degradação frente às reações que ocorrem durante a pirólise. Portanto, apresenta menor perda de massa, que associada ao maior teor de carbono em sua estrutura, conduz a um

maior rendimento em carbono fixo (BERAMENDI-OROSCO et al, 2004; MYUNG et al, 2004 e YANG et al, 2007).

Os valores médios do teor de lignina de Klason encontrado para espécies de folhosas foram de 24,3 e 24,7% para *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus dunnii*, respectivamente. As espécies de coníferas, *Pinus taeda* e *Pinus caribaea*, apresentaram teor de lignina de 26,9 e 29,7%, respectivamente. Pereira et al. (2000), em um estudo de caracterização de madeiras de algumas espécies do gênero *Eucalyptus* plantadas no Brasil, reportaram teores de lignina de 22,8% para *Eucalyptus dunnii* e 27,3% para *Eucalyptus urophylla*. A diferença entre os valores encontrados pode ser em função da metodologia utilizada, bem como pelas diferenças entre as idades das árvores utilizadas nos diferentes estudos.

De uma forma geral, neste estudo, observa-se valores médios superiores para as coníferas quando comparados aos valores médios para as folhosas, o que é comumente relatado na literatura (SAKA, 1991). No entanto, estes valores não diferiram significativamente pelo Teste de Tukey a 5% (Tabela 2).

Tabela 2. Teor de lignina de Klason (insolúvel) para as diferentes espécies.

Espécie	Teor de Lignina (%)
<i>Eucalyptus dunnii</i>	24,7 *
<i>Eucalyptus urophylla</i>	24,3 *
<i>Pinus caribaea</i>	29,7 *
<i>Pinus taeda</i>	26,9 *

* Valores médios não diferem significativamente entre as espécies pelo Teste de Tukey a 5%.

4.2 Rendimentos dos Produtos da Pirólise

Os valores médios dos rendimentos gravimétricos dos produtos da pirólise (biocarvão, bioóleo e gases) para os diferentes tratamentos deste estudo podem ser observados nas Figuras 3, 4, 5 e 6, referentes à *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus urophylla*, *Pinus caribaea* e *Pinus taeda*, respectivamente.

Neste estudo, as coníferas apresentaram valores médios de rendimento em biocarvão próximos entre si em cada uma das temperaturas finais de pirólise. O mesmo não ocorreu para as folhosas, onde os valores médios de rendimento em biocarvão para *Eucalyptus dunnii*, foram sempre inferiores, quando comparados às outras espécies, enquanto para *Eucalyptus urophylla*, estes valores foram sempre superiores. Essa diferença pode ser explicada pelo maior teor de carbono, dado pela análise elementar (item 4.3), encontrado para a espécie *Eucalyptus urophylla*.

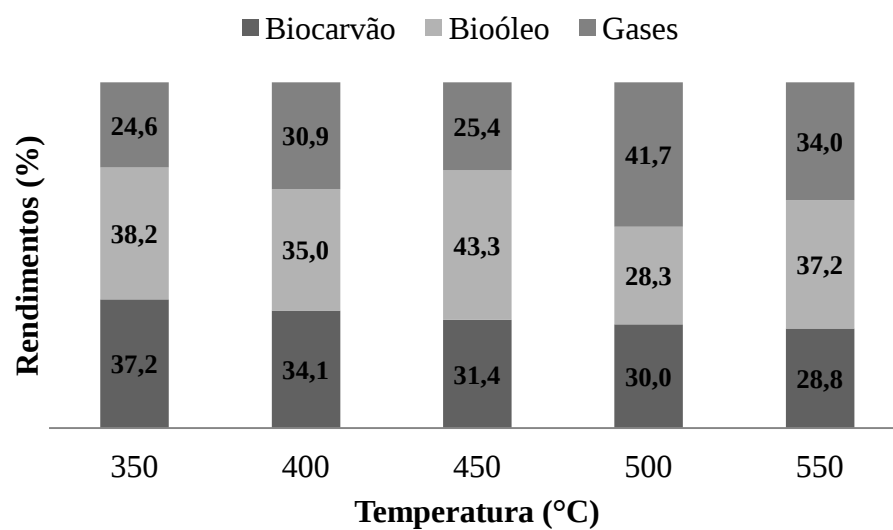


Figura 3. Rendimentos dos produtos da pirólise para *Eucalyptus dunnii* em função das diferentes temperaturas finais de produção.

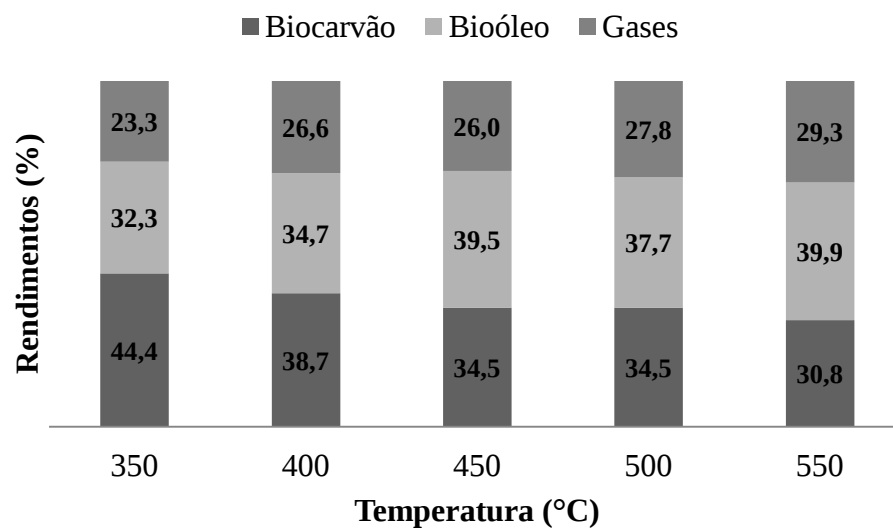


Figura 4. Rendimentos dos produtos da pirólise para *Eucalyptus urophylla* em função das diferentes temperaturas finais de produção.

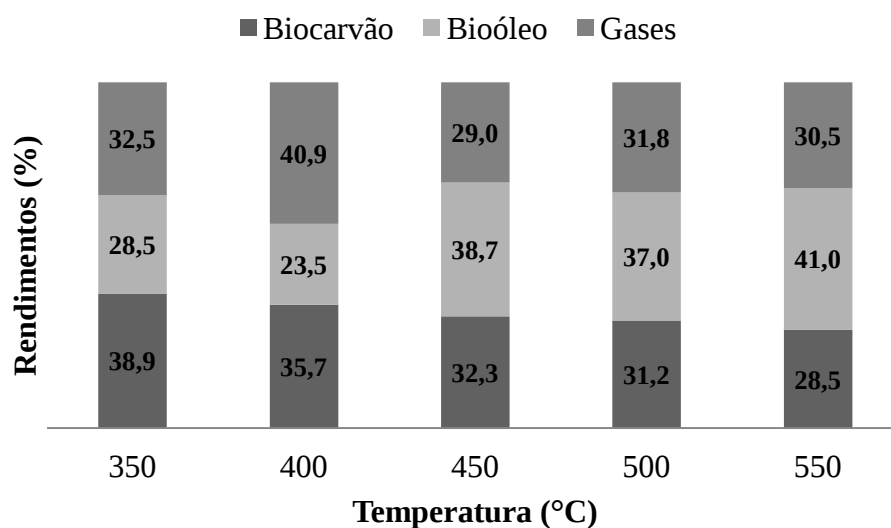


Figura 5. Rendimentos dos produtos da pirólise para *Pinus caribaea* em função das diferentes temperaturas finais de produção.

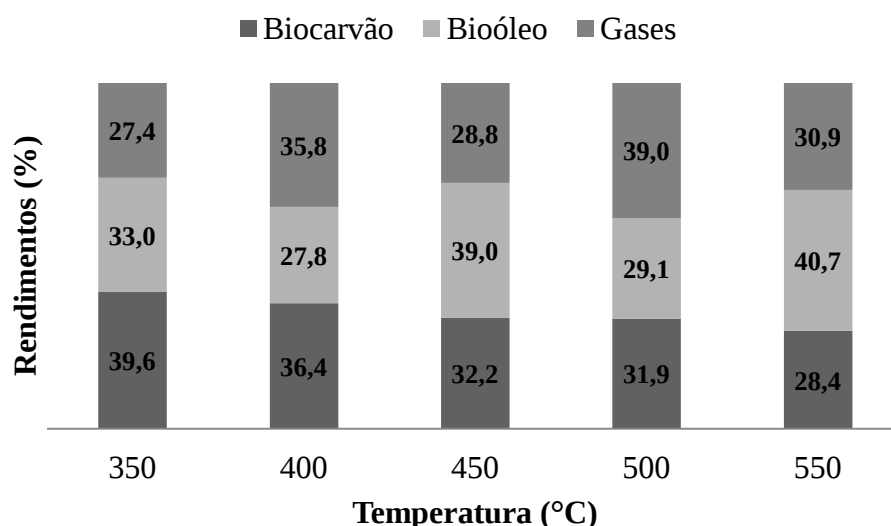


Figura 6. Rendimentos dos produtos da pirólise para *Pinus taeda* em função das diferentes temperaturas finais de produção.

Observa-se que para todas as espécies estudadas, independente do grupo botânico (conífera ou folhosa), quanto maior a temperatura final de pirólise, menor o rendimento gravimétrico em sólido (biocarvão), o que é comumente relatado na literatura (BRITO, 1990; ANDRADE, 1993). Quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o grau de decomposição dos componentes da parede celular frente às reações de termodegradação que ocorrem durante a pirólise, resultando em perdas de massa. Essa perda aumenta significativamente entre 300 e 350°C (PARIS et al., 2005; TREUSCH et al., 2004). Zerioush & Belkbir (1995) em um estudo de pirólise de madeira a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, relataram que a hemicelulose sofre degradação entre 170 e 240°C; a celulose, entre 240 e 310°C e a lignina entre 320 e 400°C.

Quanto aos rendimentos líquidos (bioóleo) é válido ressaltar que neste estudo, por ter sido utilizado um equipamento adaptado, eventuais falhas na coleta dos gases condensáveis, são possíveis, o que prejudica a obtenção do bioóleo e estimativa real de seu rendimento.

Dessa forma, observa-se grande variação entre os rendimentos de bioóleo em função da temperatura final de pirólise, para todas as espécies estudadas. No entanto, é possível observar entre as temperaturas de 400 e 450°C um aumento mais evidente no rendimento em bioóleo para todas as espécies. Nesta faixa de temperatura, todos os componentes da parede celular já iniciaram sua degradação, originando compostos voláteis que podem ser condensados.

Já os rendimentos em gases, por ser obtido por diferença, refletem o que ocorre entre os rendimentos sólido e líquido.

4.3 Análise Elementar (CHN/O)

A Tabela 3 apresenta os dados da análise elementar, referentes aos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) (obtido por diferença), para as diferentes espécies *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas. Observa-se que não há diferenças expressivas nos teores dos elementos analisados entre as espécies estudadas, com exceção do teor de carbono da espécie *Eucalyptus urophylla* (46,69%), sendo superior à *Eucalyptus dunnii* (43,84%), *Pinus taeda* (44,01%) e *Pinus caribaea* (44,48%), o que pode ser um indicativo do seu maior rendimento em biocarvão, como comentado no item anterior (4.2).

No entanto, comparando-se os dados das matérias-primas *in natura*, com seus respectivos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas, observa-se claramente um aumento na concentração de carbono, sendo este efeito mais evidente quanto maior a temperatura final de pirólise. Quando se compara DUN *in natura* e DUN 550, observa-se uma concentração em C, 78,23% para DUN 550. O mesmo comportamento ocorre para as demais espécies, sendo URO 550 75,50% superior a URO *in natura*, CAR 550 87,07% superior a CAR *in natura* e TAE 550 87,87% superior a TAE *in natura*, evidenciando o uso da tecnologia de pirólise para a concentração de carbono no material.

Observa-se ainda, a diminuição da concentração de oxigênio e hidrogênio entre as matérias-primas *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas, sendo esta diminuição mais evidente quanto maior a temperatura final de pirólise, refletindo as reações que ocorrem durante o processo, caracterizando a pirólise, como sendo um processo drástico de desidratação, descarboxilação e condensação (MAIA et al., 2011).

Os biocarvões produzidos a partir de madeira de coníferas apresentaram teores de C superiores quando comparados aos biocarvões produzidos a partir de madeira de folhosas para todas as temperaturas finais de pirólise, e ainda apresentaram valores superiores de concentração de carbono, quando se compara as matérias-primas com seus respectivos biocarvões, sugerindo que as coníferas foram mais resistentes à termodegradação durante a pirólise, quando comparadas às folhosas.

Tabela 3. Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões O/C e H/C para as diferentes espécies *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C.

Espécie	Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	O/C	H/C
<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>in natura</i>	43,84	6,74	0,06	49,36	1,13	0,15
	350	70,61	4,37	0,09	24,93	0,35	0,06
	450	70,90	4,17	0,08	24,85	0,35	0,06
	550	78,14	3,89	0,09	17,88	0,23	0,05
<i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>in natura</i>	46,69	6,93	0,06	46,32	0,99	0,15
	350	67,52	4,44	0,07	27,97	0,41	0,07
	450	75,29	3,85	0,13	20,73	0,28	0,05
	550	81,94	3,14	0,20	14,72	0,18	0,04
<i>Pinus caribaea</i>	<i>in natura</i>	44,48	6,90	0,05	48,57	1,09	0,16
	350	72,38	4,41	0,26	22,95	0,32	0,06
	450	77,34	3,66	0,52	18,48	0,24	0,05
	550	83,21	3,08	0,93	12,78	0,15	0,04
<i>Pinus taeda</i>	<i>in natura</i>	44,01	6,90	0,08	49,01	1,11	0,16
	350	71,89	4,34	0,96	22,81	0,32	0,06
	450	76,59	3,65	0,86	18,90	0,25	0,05
	550	82,68	3,13	0,58	13,61	0,16	0,04

* Valores obtidos por diferença. DUN = *Eucalyptus dunnii*, URO = *Eucalyptus urophylla*, CAR = *Pinus caribaea* e TAE = *Pinus taeda*

4.3.1 Diagrama de van Krevelen

Para uma melhor abordagem dos dados, foram calculadas as razões O/C e H/C a fim de apresentar os dados através do diagrama de van Krevelen (Figura 7). Observa-se que as razões O/C e H/C diminuem entre matéria-prima *in natura* e seus respectivos biocarvões e de acordo com o aumento da temperatura final de pirólise, refletindo às características do processo de pirólise na transformação da matéria-prima em biocarvão, aumentando a sua aromaticidade (ISHIMARU et al., 2007).

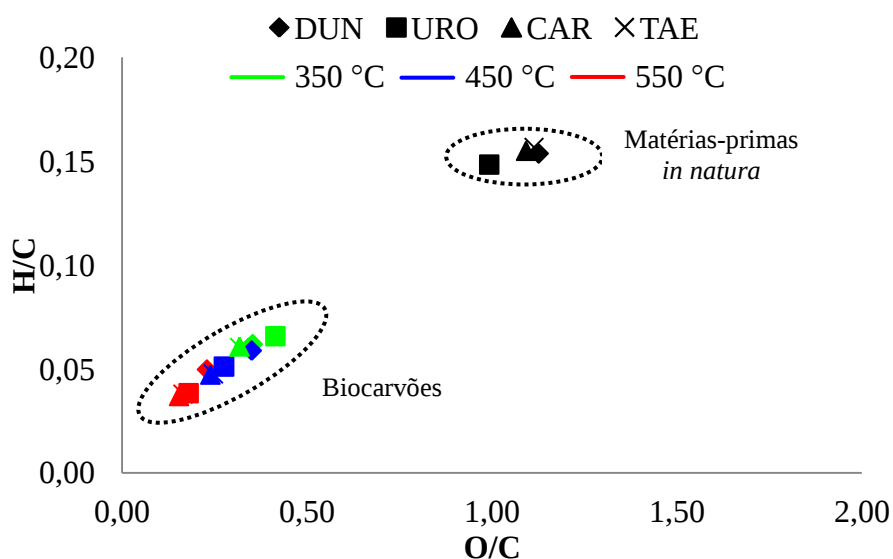


Figura 7. Diagrama de van Krevelen para as diferentes espécies *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550°C.

Observa-se que pelo diagrama de van Krevelen, há dois grupos separados espacialmente: 1) as matérias-primas *in natura* com razões O/C e H/C mais elevadas, em função da presença de hemicelulose e celulose (NISHIMIYA et al., 1998) e 2) os biocarvões, com razões O/C e H/C menores, em função da desidratação, descarboxilação e condensação, aumentando a aromaticidade do material. Neste grupo, é possível observar o efeito da temperatura final de pirólise no grau de aromaticidade dos materiais. Quanto maior a temperatura final de pirólise, menores são as razões O/C e H/C e maior o grau de aromaticidade, relacionado à sua recalcitrância, logo, à sua estabilidade. A presença de somente dois grupos e o ordenamento dos dados no segundo grupo (biocarvões) evidencia que a pirólise, e principalmente a temperatura final do processo foi a variável predominante para a transformação dos materiais, uma vez que as matérias-primas não possuem grandes diferenças do ponto de vista elementar. Isto é importante, visto que para a produção de biocarvão, não há interesse em excluir uma espécie em detrimento de outra, e sim, utilizar a tecnologia de pirólise para a concentração de carbono, independente do precursor (material lignocelulósico) utilizado.

4.4 Análise Química Imediata

4.4.1 Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas

Os valores médios dos teores de carbono fixo, voláteis e cinzas para as diferentes espécies deste trabalho podem ser observados nas Figuras 8, 9, 10 e 11, referentes à *Eucalyptus dunnei*, *Eucalyptus urophylla*, *Pinus caribaea* e *Pinus taeda*, respectivamente

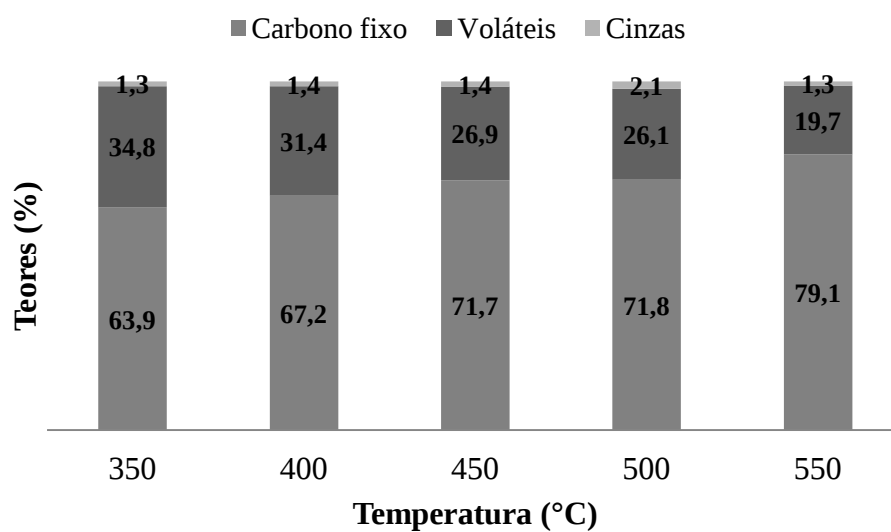


Figura 8. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Eucalyptus dunnii*.

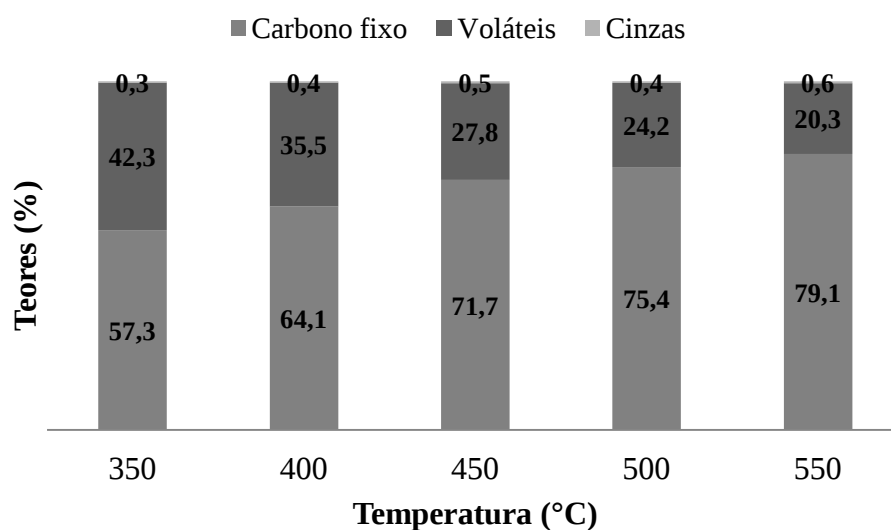


Figura 9. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Eucalyptus urophylla*.

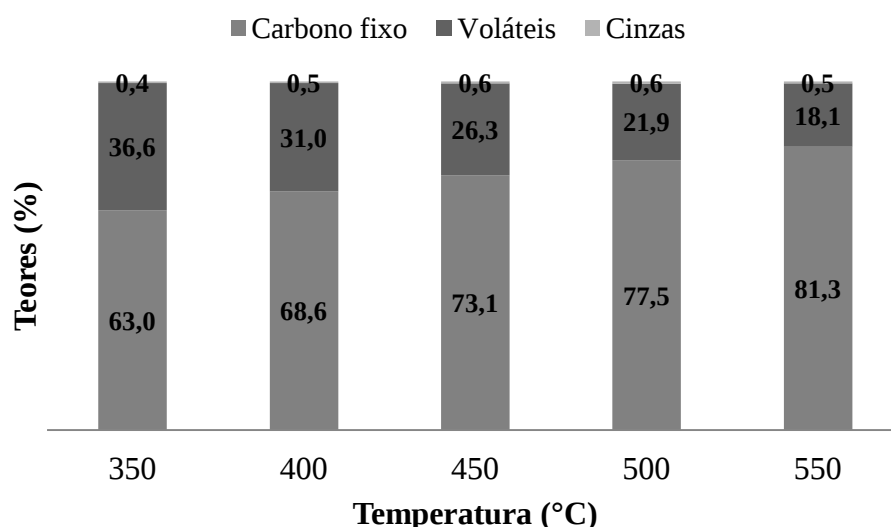


Figura 10. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Pinus caribaea*.

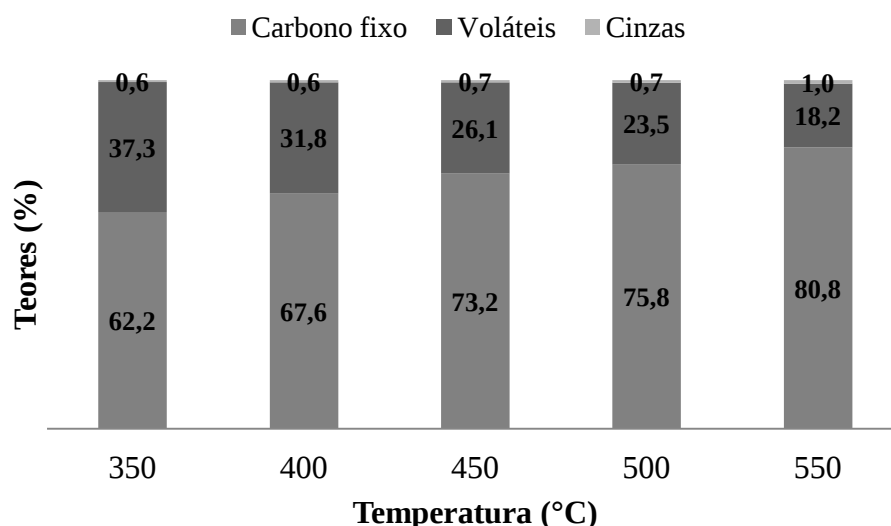


Figura 11. Teores de carbono fixo, voláteis e cinzas em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Pinus taeda*.

Observa-se que para todas as espécies estudadas, independente do grupo botânico (conífera ou folhosa), quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o teor de carbono fixo, variando entre 63,9 e 79,1% para *Eucalyptus dunnii*; 57,3 e 79,1% para *Eucalyptus urophylla*; 63,0 e 81,3% para *Pinus caribaea* e entre 62,3 e 80,8% para *Pinus taeda*. Estes dados corroboram com a análise elementar (item 4.3), os quais evidenciam a diminuição na concentração de hidrogênio e oxigênio e principalmente, o aumento da concentração de carbono, dados pelas reações de desidratação, descarboxilação e condensação que ocorrem durante a pirólise, sendo este efeito mais evidente, quanto maior a temperatura final de pirólise. Pereira et al. (2000), em um estudo de caracterização de madeiras de algumas espécies do gênero *Eucalyptus* plantadas no Brasil, reportaram sobre teores de carbono fixo de 82,2% para *Eucalyptus dunnii* e 82,8% para *Eucalyptus urophylla*, produzidos a 500°C.

Em contrapartida, o teor de voláteis diminui com o aumento da temperatura final de pirólise para todas as espécies estudadas, variando neste estudo entre 19,7 e 34,8% para

Eucalyptus dunnii; 20,3 e 42,3% para *Eucalyptus urophylla*; 18,1 e 36,6% para *Pinus caribaea* e entre 18,2 e 37,3% para *Pinus taeda*. Isso se deve ao fato de que quanto maior a temperatura final de pirólise, maior a liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise em si, resultando numa menor concentração de voláteis nos materiais sólidos ao final do processo.

Os teores de cinzas para todas as espécies foram baixos, o que é comumente relatado na literatura para madeira (Pereira et. al, 2000), variando neste estudo entre 0,3 e 2,1%.

4.4.2 Rendimento em carbono fixo (R_{cf})

A Figura 12 ilustra o rendimento em carbono fixo (R_{cf}) dos diferentes biocarvões em função da temperatura.

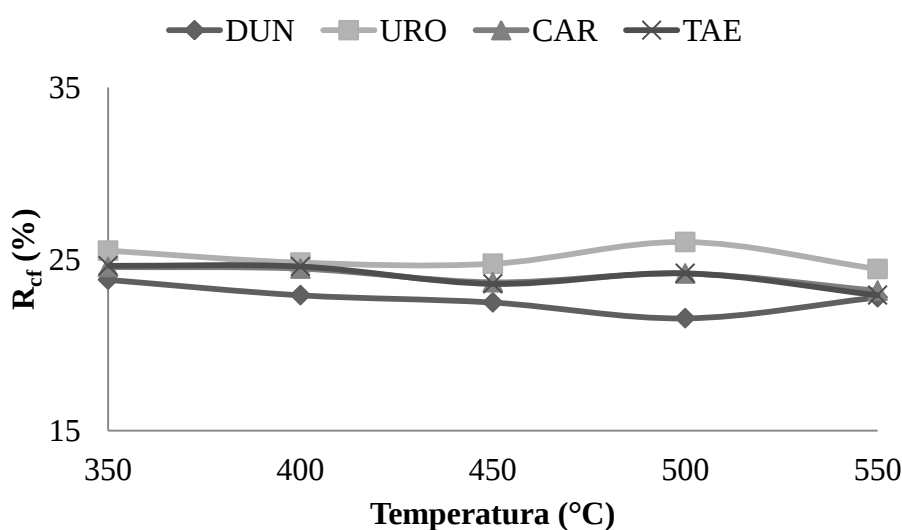


Figura 12. Rendimento em carbono fixo (R_{cf}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para as diferentes espécies estudadas. (DUN = *Eucalyptus dunnii*, URO = *Eucalyptus urophylla*, CAR = *Pinus caribaea* e TAE = *Pinus taeda*).

O rendimento em carbono fixo (R_{cf}) é o mais indicado para avaliar a eficiência de carbonização, conforme já relatado por Antal & Grønli (2003). Na Figura 12, observa-se que as coníferas apresentaram padrão semelhante de comportamento, apresentando valores de R_{cf} variando entre 23,2 e 24,5% para *Pinus caribaea* e para *Pinus taeda* 22,9 e 24,6%. Já para as folhosas, *Eucalyptus dunnii* apresentou valores de R_{cf} variando entre 21,6 e 23,8% e para *Eucalyptus urophylla* entre 24,4 e 26%. Em 500°C, enquanto *Eucalyptus dunnii* apresentou 21,6% (0,9% inferior à temperatura anterior, de 450°C), *Eucalyptus urophylla* apresentou 26,0% (1,7% superior à temperatura anterior).

Dessa forma, o aparente aumento da concentração de carbono fixo dado pela Análise Imediata (item 4.4) fica menos evidente quando se adiciona o efeito do rendimento sólido dado pelos Rendimentos dos Produtos da Pirólise (item 4.2), o qual diminui com o aumento da temperatura final de pirólise.

De forma geral, o R_{cf} variou pouco (entre 21,6 e 26,0%) para todos os tratamentos, indicando que independente do precursor e da faixa de temperatura final de pirólise estudada (entre 350 e 550°C), não foi observado ganhos ou perdas expressivos em R_{cf} . No entanto, sabe-se que independente do dado quantitativo, faz-se necessário o uso de técnicas analíticas que permitam avaliar os biocarvões produzidos do ponto de vista qualitativo.

4.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

As curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA), bem como as curvas da diferencial entre a amostra e a referência (DTA) para as diferentes espécies deste trabalho podem ser observados nas Figuras 13, 14, 15 e 16, referentes à *Eucalyptus dunnii* (DUN), *Eucalyptus urophylla* (URO), *Pinus caribaea* (CAR) e *Pinus taeda* (TAE), respectivamente.

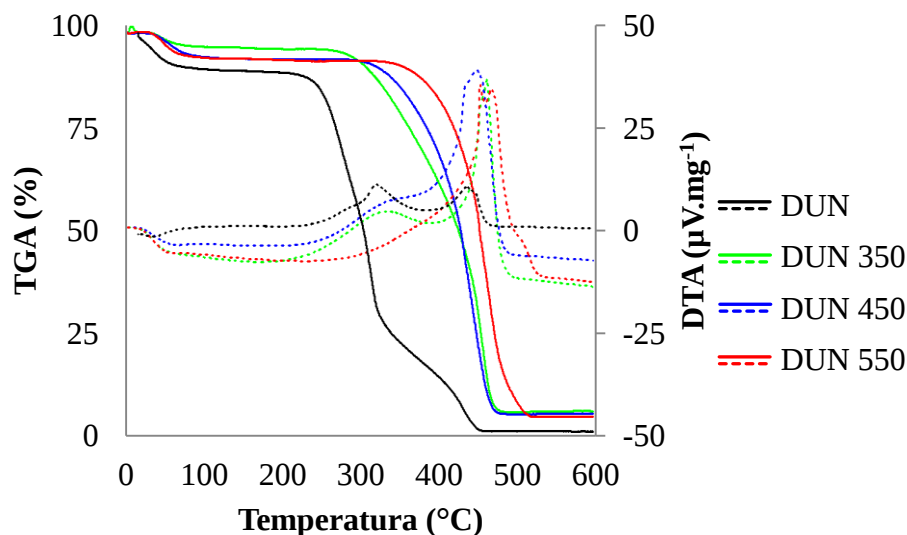


Figura 13. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para *Eucalyptus dunnii* in natura (DUN) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (DUN 350, DUN 450 e DUN 550, respectivamente).

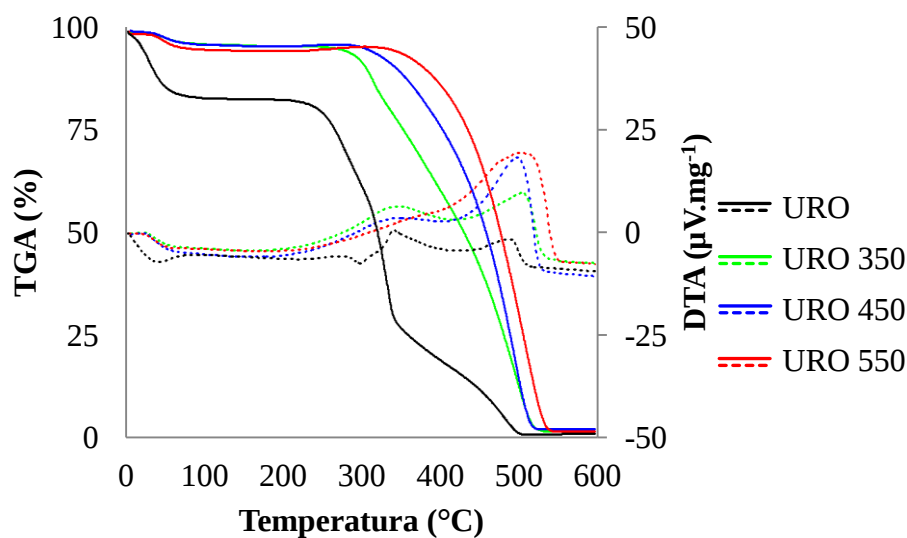


Figura 14. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para *Eucalyptus urophylla* in natura (URO) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (URO 350, URO 450 e URO 550, respectivamente).

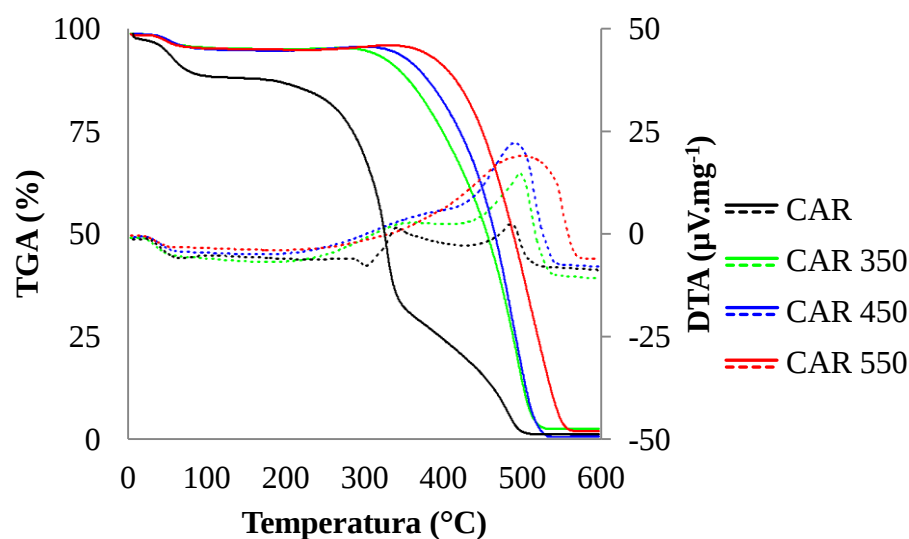


Figura 15. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para *Pinus caribaea in natura* (CAR) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (CAR 350, CAR 450 e CAR 550, respectivamente).

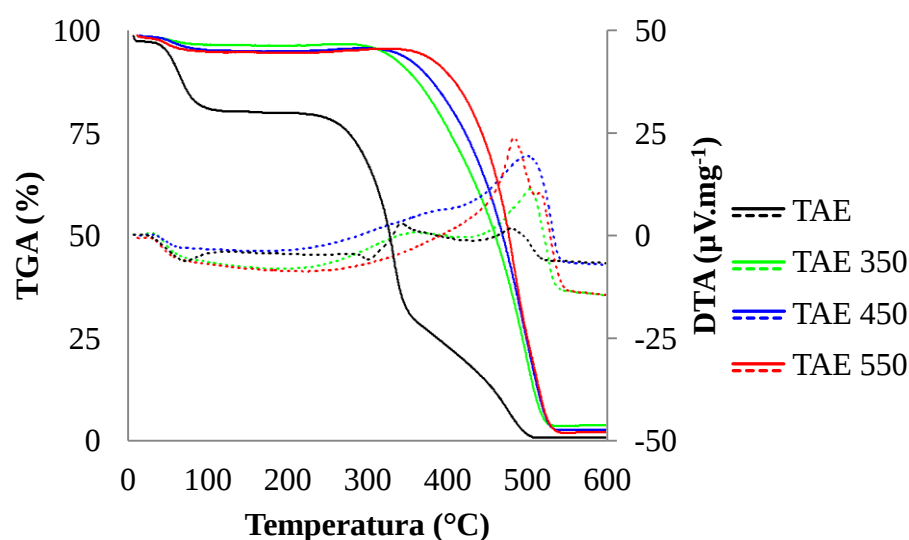


Figura 16. Curvas TGA (linha cheia) e DTA (linha tracejada) para *Pinus taeda in natura* (TAE) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450, 550 °C (TAE 350, TAE 450 e TAE 550, respectivamente).

Considerando-se a perda de massa até $\pm 105^{\circ}\text{C}$, como sendo referente à perda de umidade, para todas as espécies, independente do grupo botânico, observa-se (através da curva DTA) para as matérias-primas, dois eventos principais, sendo o primeiro entre 300 e 400°C referente à degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose) e outro após 450°C , referente à decomposição predominantemente da lignina, como já relatado por outros autores (GANI & NARUSE et al., 2007; YANG et al., 2007). Já para os biocarvões, observa-se (através da curva DTA) um evento principal de perda de massa, o qual, quanto maior a temperatura final de pirólise de produção do biocarvão, maior a temperatura de início de degradação.

4.5.1 Temperatura onset (T_o)

Na Tabela 4 estão apresentadas as temperaturas onset para as diferentes matérias-primas analisadas e seus respectivos biocarvões.

Tabela 4. Temperaturas onset (T_o) para as matérias-primas *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos à 350, 450 e 550 °C.

Espécie	Temperatura (°C)	T_o (°C)
<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>in natura</i>	330
	350	469
	450	456
	550	460
<i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>in natura</i>	350
	350	511
	450	505
	550	508
<i>Pinus caribaea</i>	<i>in natura</i>	490
	350	503
	450	498
	550	508
<i>Pinus taeda</i>	<i>in natura</i>	349
	350	507
	450	504
	550	487

A Temperatura onset (T_o) é definida como a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima. No entanto, para uma melhor abordagem dos dados, determinou-se o índice termogravimétrico (I_{TG}) adaptado de Benites et al. (2005), conforme dados apresentados na Tabela 5. Desta forma, os dados serão analisados em conjunto.

Tabela 5. Índices termogravimétricos para as matérias-primas *in natura* e seus respectivos biocarvões produzidos à 350, 450 e 550 °C.

Espécie	Temperatura (°C)	M ₁₀₅₋₃₅₀ (%)	M ₃₅₀₋₆₀₀ (%)	I _{tg}
<i>Eucalyptus dunnii</i>	<i>in natura</i>	68,0	25,8	0,38
	350	13,8	79,5	5,76
	450	5,8	79,5	13,71
	550	1,6	90,4	56,50
<i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>in natura</i>	53,8	29,6	0,55
	350	17,4	78,7	4,52
	450	5,2	90,3	17,37
	550	0,3	94,5	315,00
<i>Pinus caribaea</i>	<i>in natura</i>	53,8	34,7	0,64
	350	4,9	88,9	18,14
	450	1,0	94,6	94,60
	550	0,6	94,9	158,17
<i>Pinus taeda</i>	<i>in natura</i>	47,7	35,0	0,73
	350	5,1	90,1	17,67
	450	1,5	93,7	62,47
	550	0,5	95,7	191,40

M₁₀₅₋₃₅₀ = Porcentagem de perda de massa no intervalo de 105 à 350 °C, M₃₅₀₋₆₀₀ Porcentagem de perda de massa no intervalo de 350 à 600 °C e I_{tg}= Índice termogravimétrico.

Observa-se que para todas as espécies estudadas, independente do grupo botânico (conífera ou folhosa), o I_{tg} aumentou consideravelmente, quando compara-se as matérias-primas *in natura* e seus respectivos biocarvões, indicando o aumento da estabilidade dos materiais após a pirólise, sendo este efeito ainda mais evidente, quanto maior a temperatura final de pirólise. Este efeito foi constatado também por Benites et al. (2005). Os valores de I_{TG} variaram entre 0,38 e 56,50 para *Eucalyptus dunnii*; 0,55 e 315,0% para *Eucalyptus urophylla*; 0,64 e 158,17% para *Pinus caribaea* e entre 0,73 e 191,40% para *Pinus taeda*. Os biocarvões de *Eucalyptus urophylla* (URO 500) apresentaram perda de massa muito pequena entre 105-350°C (0,3%), o que acarretou em I_{TG} muito elevado (315,00) para este tratamento. No entanto, para os demais tratamentos, as coníferas apresentaram valores de I_{tg} sempre superiores quando comparadas às folhosas, sugerindo uma maior estabilidade destes materiais.

4.6 Oxidação Termoquímica

4.6.1 Teor de carbono estável (T_{ce})

Na Tabela 6, observa-se os teores de carbono antes e após a oxidação termoquímica.

Tabela 6: Teores de carbono (C) antes e após a oxidação termoquímica para as diferentes espécies em função das diferentes temperaturas.

Espécie	Temperatura (°C)	C antes (%)	C após (%)
<i>Eucalyptus dunnii</i>	350	70,5	57,0
	400	71,4	56,2
	450	74,2	62,3
	500	73,7	63,6
	550	79,2	71,4
<i>Eucalyptus urophylla</i>	350	67,7	55,2
	400	72,3	56,1
	450	76,1	66,2
	500	78,7	67,9
	550	82,1	75,3
<i>Pinus caribaea</i>	350	72,4	58,5
	400	76,0	60,7
	450	77,8	68,6
	500	81,6	72,1
	550	84,2	77,5
<i>Pinus taeda</i>	350	72,5	59,8
	400	74,8	62,1
	450	78,0	70,1
	500	80,1	71,2
	550	83,6	76,0

Os valores médios dos teores de carbono estável para os diferentes tratamentos podem ser observados nas Figuras 17, 18, 19 e 20, referentes à *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus urophylla*, *Pinus caribaea* e *Pinus taeda*, respectivamente.

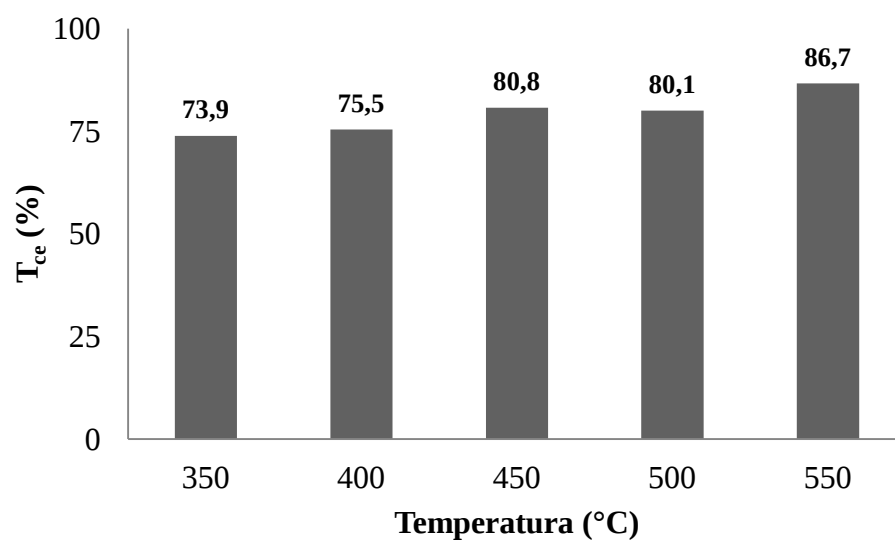


Figura 17. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Eucalyptus dunnii*.

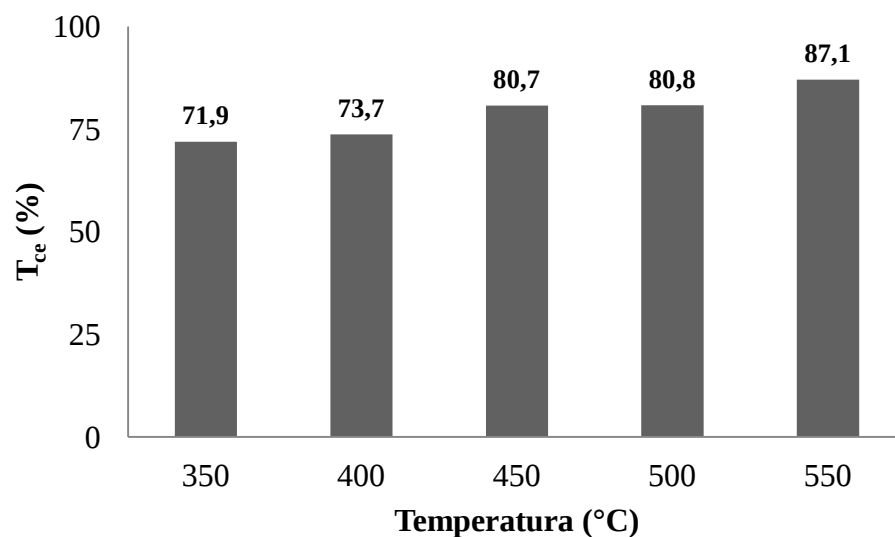


Figura 18. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Eucalyptus urophylla*.

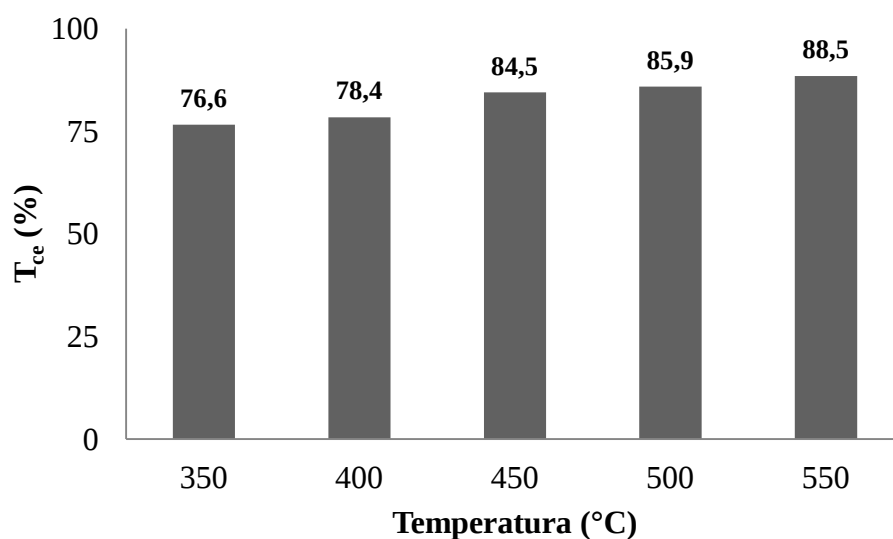


Figura 19. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Pinus caribaea*.

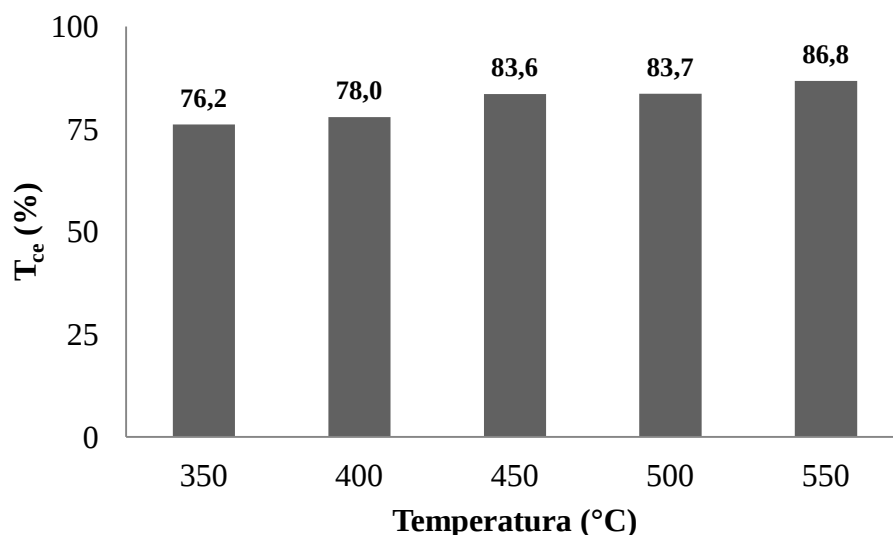


Figura 20. Teor de carbono estável (T_{ce}) em função das diferentes temperaturas finais de produção de biocarvão para *Pinus taeda*.

Observa-se que para todas as espécies estudadas, independente do grupo botânico (conífera ou folhosa), quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o teor de carbono estável, variando entre 73,9 e 86,7% para *Eucalyptus dunnii*; 71,9 e 87,1% para *Eucalyptus urophylla*; 76,6 e 88,5% para *Pinus caribaea* e entre 76,2 e 86,8% para *Pinus taeda*.

Apesar de próximos entre as espécies, em geral, as coníferas apresentaram teor de carbono estável ligeiramente superior quando comparadas às folhosas, corroborando com as discussões anteriores, sugerindo que as coníferas apresentaram maior resistência à degradação frente à oxidação termoquímica.

4.6.2 Rendimento em carbono estável (R_{ce})

O rendimento em carbono estável para os diferentes biocarvões é apresentado na Figura 21.

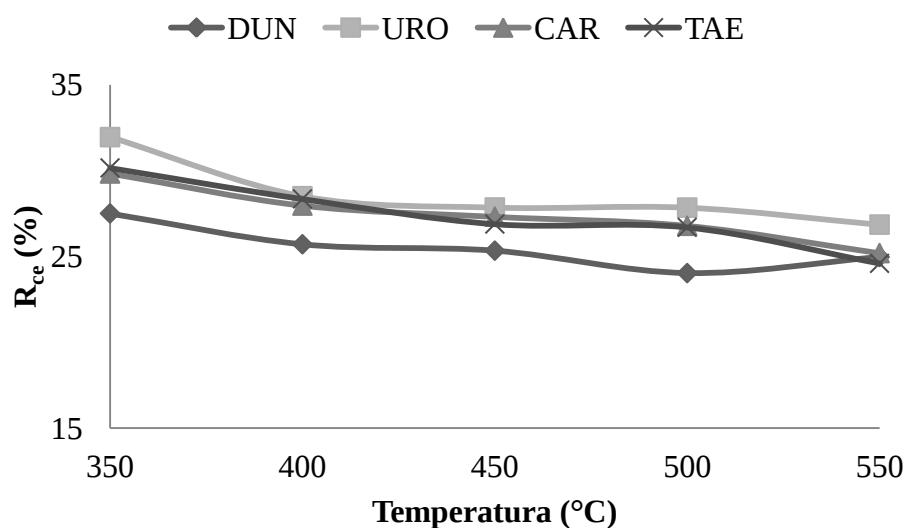


Figura 21. Rendimento em carbono estável em função das diferentes temperaturas finais de produção de biochar par as diferentes espécies estudadas. (DUN = *Eucalyptus dunnii*, URO = *Eucalyptus urophylla*, CAR = *Pinus caribaea* e TAE = *Pinus taeda*).

Na Figura 21, observa-se que para todos os tratamentos, quanto maior a temperatura final de pirólise, o R_{ce} é ligeiramente menor. As coníferas apresentaram comportamento bem semelhante, variando entre 25,2 e 29,0% para *Pinus caribaea* e 24,6 e 30,2% para *Pinus taeda*. As folhosas variaram entre 24,0 e 27,5% para *Eucalyptus dunnii* e 26,9 e 31,9% para *Eucalyptus urophylla*, reflexo do maior rendimento em sólido encontrado para esta espécie.

Da mesma forma como discutido sobre R_{cf} (item 4.4.2), o aparente aumento da concentração de C estável dado pelo T_{ce} (item 4.6.1) fica menos evidente quando se adiciona o efeito do rendimento sólido dado pelos Rendimentos dos Produtos da Pirólise (item 4.2), o qual diminui com o aumento da temperatura final de pirólise, como já observado por Mašek et al. (2011).

O R_{ce} variou entre 24,0 e 31,9%, indicando que independente do precursor e da faixa de temperatura final de pirólise estudada (entre 350 e 550°C), não foram observados ganhos ou perdas expressivos em R_{ce} . No entanto, observa-se uma tendência em diminuição, mesmo que pouco expressiva, do R_{ce} entre 350 e 400°C, e em seguida a estabilização dos valores.

Do ponto de vista quantitativo, é válido ressaltar que, com o aumento da temperatura final de pirólise não há aumento aparente em teor de carbono estável; portanto, quando se pensa em estoque de C não há vantagem em produzir biocarvão em temperaturas acima de 400°C para as condições deste estudo (espécies e faixa de temperatura final de pirólise estudadas). Isto demonstra que apesar do teor de carbono estável aumentar com o aumento da temperatura final de pirólise, esta afeta o rendimento em carbono estável de uma forma bem menos expressiva, indicando que a capacidade máxima de estoque de C por unidade de matéria-prima de biocarvões produzidos a temperaturas baixas é tão eficiente quanto a de biocarvões produzidos a altas temperaturas (MAŠEK et al. 2011).

Cheng et al. (2006) relataram que o processo abiótico foi mais importante que o processo biótico para a oxidação inicial do biocarvão e que esta oxidação rápida e significativa pode ter implicações importantes na estabilidade do biocarvão, uma vez que a decomposição biótica a partir de então seria menos importante, em função da estrutura aromática do material.

4.6.3 Correlação de Pearson entre T_{cf} e T_{ce}

A Figura 22 ilustra a correlação de Pearson entre os teores de carbono fixo e de carbono estável.

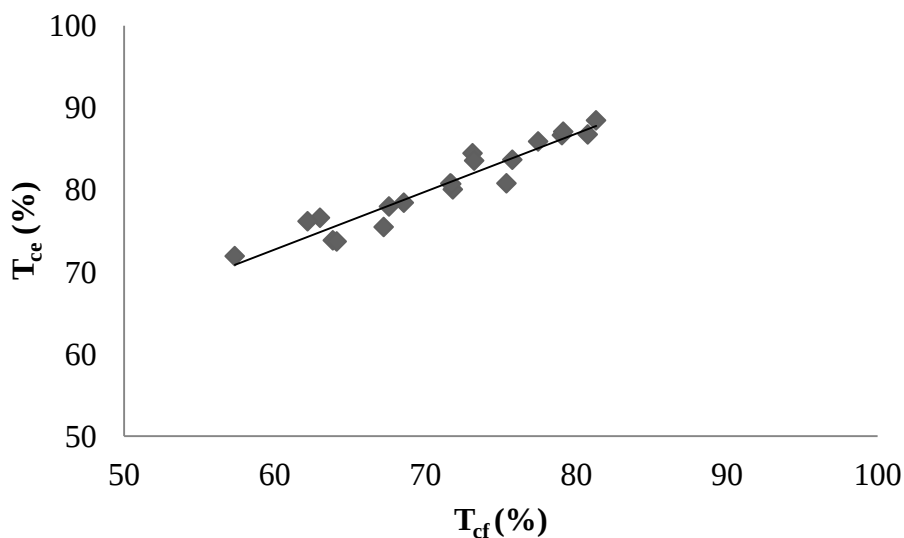


Figura 22. Correlação de Pearson entre os teores de carbono fixo e de carbono estável.

Utilizou-se a correlação de Pearson para evidenciar que os resultados de T_{ce} obtidos através da técnica de oxidação termoquímica possui alta correlação (0,96) com os resultados de T_{cf} , obtidos através da análise imediata. Isto indica que do ponto de vista quantitativo, ambas as metodologias poderiam ser utilizadas para estimar o teor de carbono estável. No entanto, o uso da técnica de oxidação termoquímica, possibilitaria uma melhor representatividade do que ocorre em campo, uma vez que as reações de degradação do biocarvão são reações de oxidação. Além disso, após a oxidação, é possível avaliar as alterações que ocorrem na estrutura do biocarvão por meio de outras técnicas analíticas, como a Ressonância Magnética Nuclear, que será discutida no item 4.7

4.7 Ressonância Magnética Nuclear no ^{13}C no Estado Sólido (RMN ^{13}C)

4.7.1 RMN ^{13}C para o estudo da pirólise

Utilizou-se a técnica de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o estudo dos efeitos de temperatura final de pirólise na estrutura química dos materiais, comparando as amostras *in natura* de *Eucalyptus dunnii* (DUN) (Figura 23) e *Pinus caribaea* (CAR) (Figura 24), e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C.

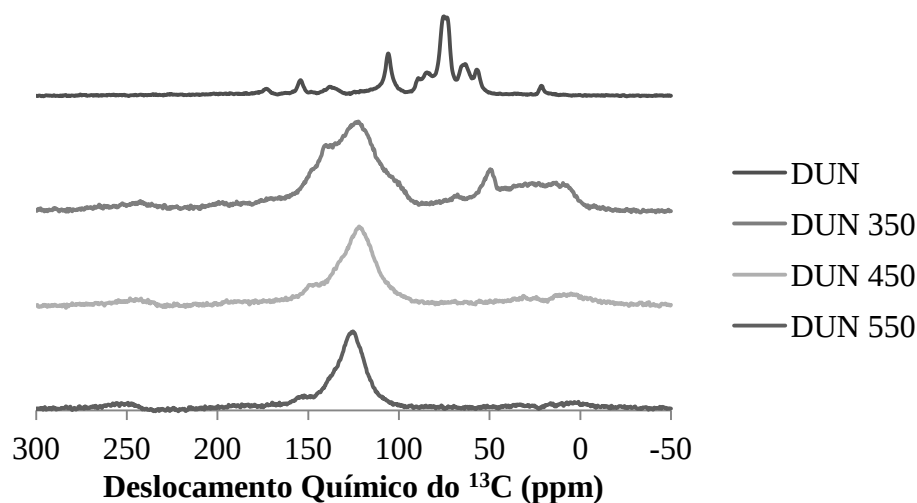


Figura 23. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para *Eucalyptus dunnii* in natura (DUN) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C (DUN 350, DUN 450 e DUN 550, respectivamente).

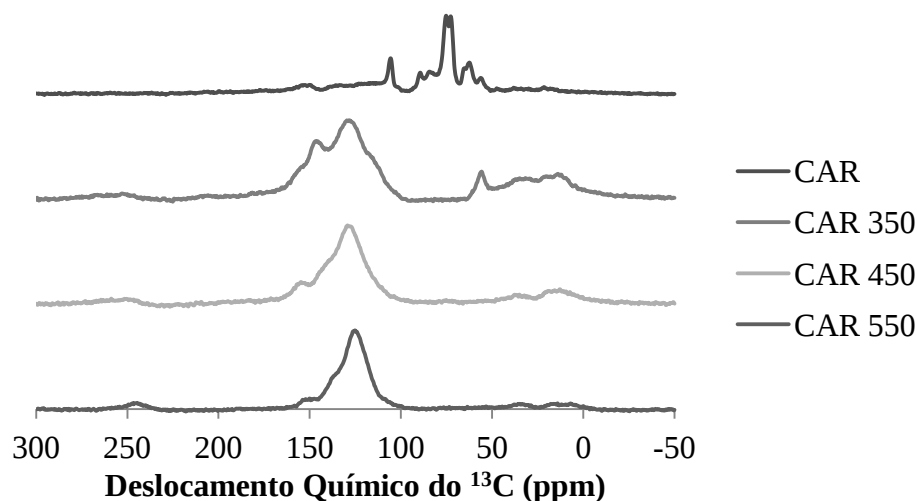


Figura 24. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para *Pinus caribaea* in natura (CAR) e seus respectivos biocarvões produzidos a 350, 450 e 550 °C (CAR 350, CAR 450 e CAR 550, respectivamente).

Para as amostras *in natura*, observa-se na região entre 50 e 105 ppm, sinais relativos à celulose. Estes sinais sobrepõem-se com outros sinais de carbonos alifáticos da lignina e em parte, com os das hemiceluloses (HAW et al., 1984; HAWKES et al., 1993; LEARY et. al, 1986). Os sinais entre 72 e 75 ppm correspondem aos carbonos 2,3 e 5 da celulose. Os sinais em 89 e 65 ppm correspondem, respectivamente ao carbonos 4 e 6 da porção cristalina da celulose, enquanto os sinais em 84 e 62 ppm, correspondem aos carbonos 4 e 6 da região amorfa da celulose, respectivamente. (ATALLA & VANDERHART, 1999; VANDERHART & ATALLA, 1984). Em 105 ppm, referente ao carbono 1 da celulose, para CAR (conífera) observa-se um pequeno ombro em 102 ppm, atribuído à hemicelulose, o qual é fracamente observado para as espécies de folhosas (WIKBERG & MAUNU, 2004).

Observa-se um sinal em 21 ppm, referente ao metil de grupamentos acetil presentes na hemicelulose, tanto para DUN quanto para CAR, enquanto o sinal em 173 ppm, referente ao

carboxil de grupamentos acetil presentes na hemicelulose, só é observado para DUN. Coníferas e folhosas diferem no teor e composição das hemiceluloses, onde as coníferas apresentam unidades de manose abundantes e mais unidades de galactose quando comparadas às folhosas, que apresentam unidades de xilose abundantes e mais grupamentos acetil quando comparadas às coníferas (FENGEL & WEGENER, 1989).

O sinal em 56 ppm é referente aos grupamentos metoxil da lignina, enquanto a região entre 125 e 160 ppm, referente aos carbonos aromáticos da lignina. Os sinais em 153 e 148 ppm são referentes aos carbonos 3 e 5 das unidades S. O sinal em 153 ppm está relacionado ao carbono 4 eterificado, o qual é mais evidente em DUN, já que as folhosas apresentam unidades S e G. Já o sinal em 148 ppm também está relacionado aos carbonos 3 e 4 das unidades G, o qual também pode ser observado, mesmo que não tão explicitamente, em CAR. E ainda, o sinal em 136 ppm é atribuído aos carbonos 1 e 4 unidades S e unidades G, onde o carbono 4 é eterificado (WIKBERG & MAUNU, 2004).

Quando se compara as amostras *in natura*, com seus respectivos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas, independente do grupo botânico, após a pirólise, os carboidratos (celulose e hemicelulose) são degradados, e ocorre uma mudança na estrutura química dos materiais, com o predomínio de estruturas aromáticas (em torno de 128 ppm), as quais são mais resistentes à degradação, logo, refletindo no aumento da estabilidade desses materiais.

Para a menor temperatura final de pirólise (350°C), ainda é possível observar sinais em 56 e 148 ppm, referentes à lignina, uma vez que esta é o componente da parede celular mais resistente, cuja degradação ocorre mais lentamente, não sendo totalmente degradada nesta temperatura. É válido ressaltar que, neste experimento, estes sinais aparecem deslocados para DUN.

Os espectros dos biocarvões produzidos a 450 e 550°C, independente do grupo botânico, são bem semelhantes, evidenciando que não há necessidade de se produzir biocarvão em temperaturas finais de pirólise muito elevadas, uma vez que a estrutura química dos materiais pouco se altera a partir de 400-450°C, mantendo o predomínio de estruturas aromáticas. No entanto, é possível observar um estreitamento da região referente às estruturas aromáticas, indicando uma diminuição na gama de estruturas aromáticas distintas. O mesmo padrão foi relatado por Pereira et al. (2011), para biocarvões produzidos a partir de *Salix sp.* (folhosa) e *Pinus sp.* (conífera) a 400 e 550°C.

4.7.2 RMN ^{13}C para o estudo da oxidação termoquímica

Utilizou-se a técnica de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o estudo dos efeitos da oxidação termoquímica na estrutura química dos materiais, comparando as amostras de biocarvão de *Eucalyptus dunnii* (DUN) (Figuras 25, 26 e 27) e *Pinus caribaea* (CAR) (Figuras 29, 30 e 31), produzidos a 350, 450 e 550 °C antes e após a oxidação. Os espectros referentes às diferenças obtidas antes e após a oxidação podem ser observados nas Figuras 28 e 32, referentes à DUN e CAR, respectivamente. Para esta interpretação, a área dos espectros foi reajustada utilizando a massa de carbono presente nos materiais. Dessa forma, as frequências relativas dos deslocamentos químicos do ^{13}C foram normalizadas com base na massa de carbono.

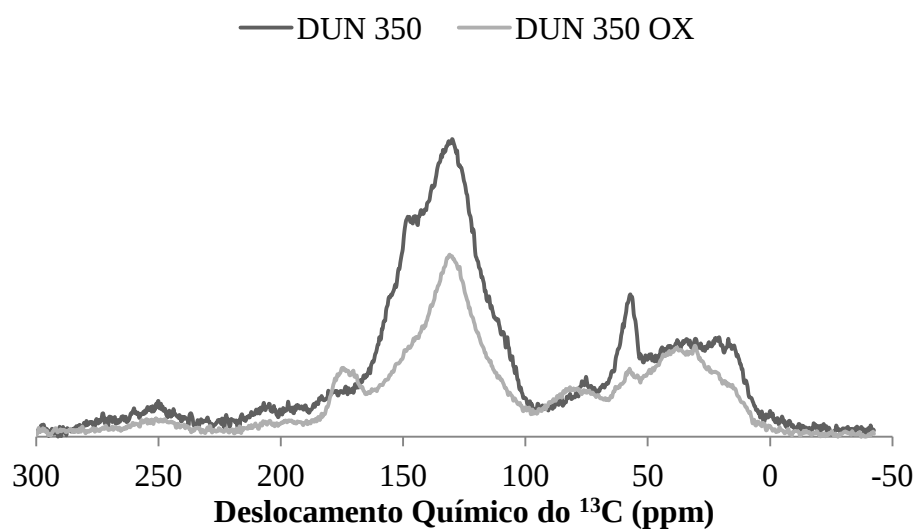


Figura 25. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de *Eucalyptus dunnii* produzido a 350 °C antes (DUN 350) e após oxidação termoquímica (DUN 350 OX).

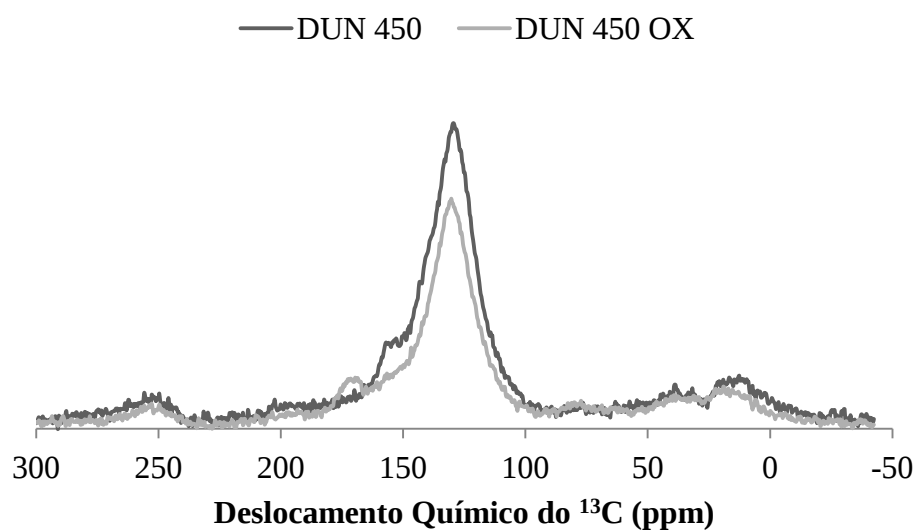


Figura 26. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para biocarvão de *Eucalyptus dunnii* produzido a 450 °C antes (DUN 450) e após oxidação termoquímica (DUN 450 OX).

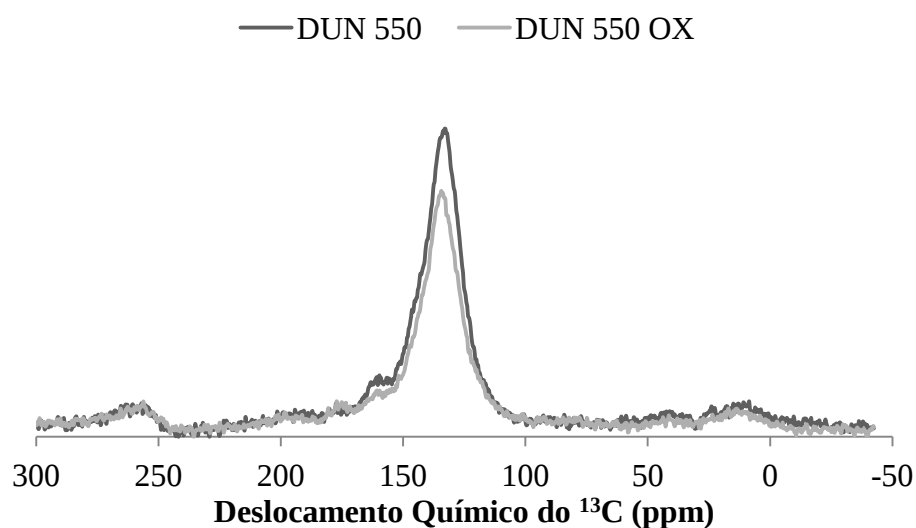


Figura 27. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para biocarvão de *Eucalyptus dunnii* produzido a 550 °C antes (DUN 350) e após oxidação termoquímica (DUN 550 OX).

Observa-se que, o grupo botânico teve pouca influência para diferenciar o comportamento dos materiais frente à oxidação termoquímica. O efeito da temperatura final de pirólise foi mais evidente, para ambas as espécies estudadas.

Para a menor temperatura final de pirólise (350°C), observa-se que a oxidação termoquímica foi responsável por remover parte das estruturas lábeis ainda presente nos biocarvões produzidos nesta temperatura, bem como em remover estruturas aromáticas menos resistentes à degradação, o que pode ser evidenciado pela diminuição na frequência e o estreitamento da região correspondente às estruturas aromáticas, o que explica a maior perda de massa dessas amostras após a oxidação, refletindo em menores teores de carbono estável. Dessa forma, não foi observada uma oxidação seletiva, ou seja, ambas às frações lábeis e não-lábeis (neste caso, as aromáticas) sofreram oxidação.

Para as temperaturas de 450 e 550°C, como já havia o predomínio de estruturas aromáticas, a oxidação termoquímica atuou principalmente nestas estruturas. No entanto, de uma forma bem mais branda, ocorrendo somente ligeira diminuição da frequência de estruturas aromáticas, sendo este efeito ainda menor quando compara-se os biocarvões produzidos a 550°C com 450°C. Para CAR 550, a princípio, observa-se este efeito maior quando compara-se com CAR 450. No entanto, para CAR 450, por ainda apresentar remanescentes de estruturas lábeis, a oxidação termoquímica também atuou nesta região. Portanto, quando se compara os espectros de CAR 450 antes e após a oxidação, observa-se que a diferença na frequência total, sofreu influencia do que ocorreu para ambas as regiões (lábeis e não-lábeis), enquanto nos espectros de CAR 550 antes e após a oxidação, a diferença na frequência total sofreu influencia do que ocorreu na fração não-lábil, logo, proporcionalmente, é maior quando comparada à CAR 450, o que é evidenciado nos espectros das diferenças (Figura 30).

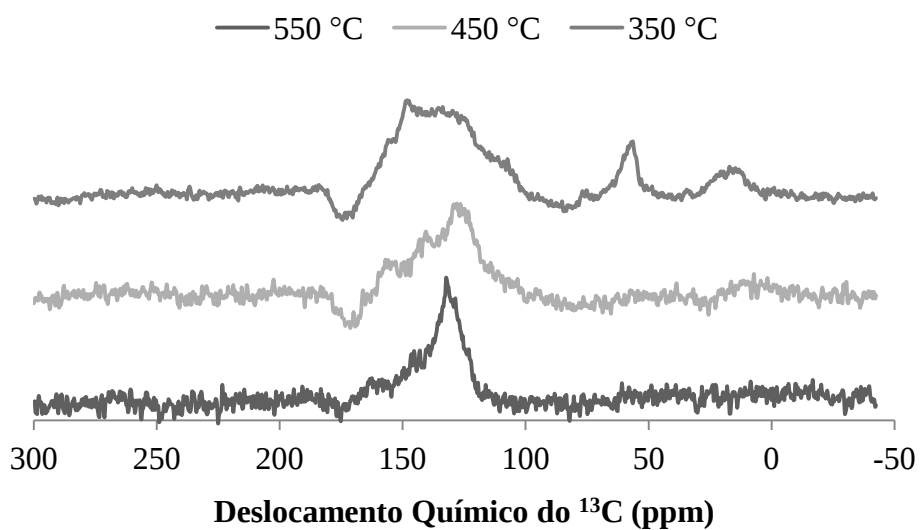


Figura 28. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido resultantes da diferença entre o biocarvão antes e após a oxidação termoquímica para *Eucalyptus dunnii* nas diferentes temperaturas de produção.

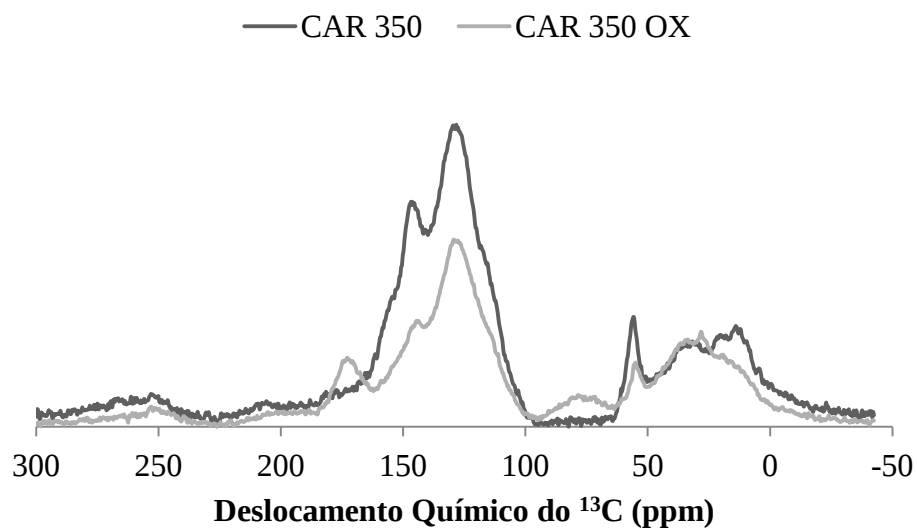


Figura 29. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de *Pinus caribaea* produzido a 350 °C antes (CAR 350) e após oxidação termoquímica (CAR 350 OX).

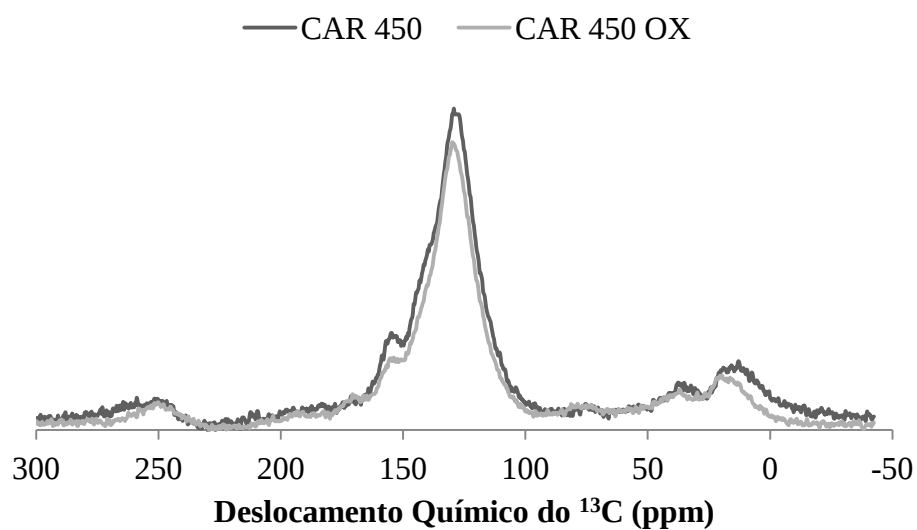


Figura 30. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de *Pinus caribaea* produzido a 450 °C antes (CAR 450) e após oxidação termoquímica (CAR 450 OX).

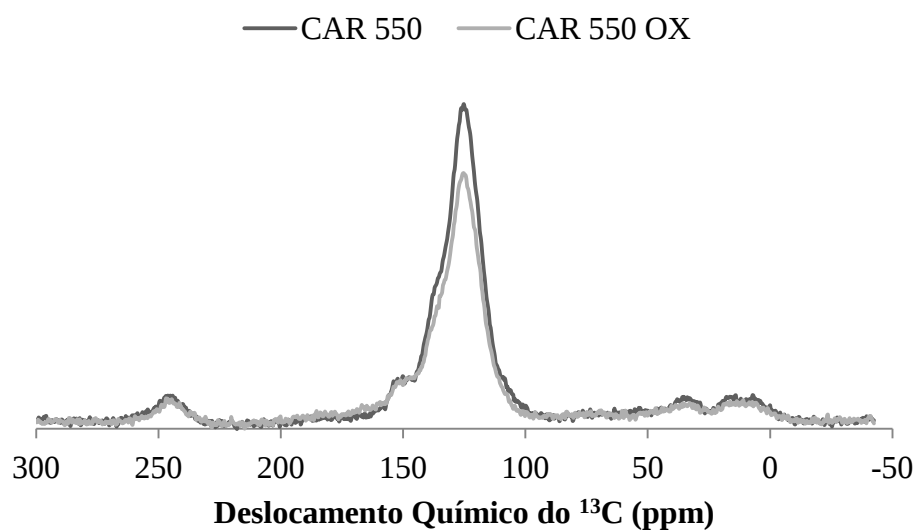


Figura 31. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido para o biocarvão de *Pinus caribaea* produzido a 550 °C antes (CAR 550) e após oxidação termoquímica (CAR 550 OX).

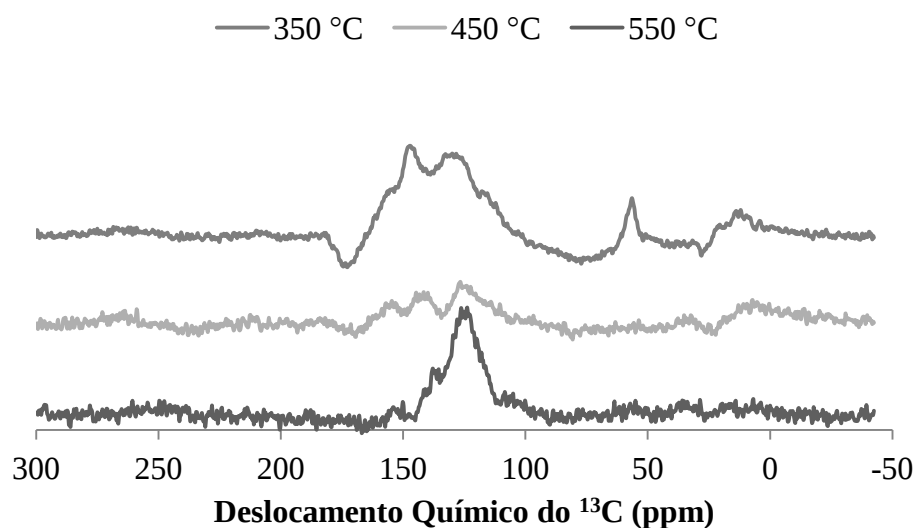


Figura 32. Espectros de RMN ^{13}C VACP-MAS no estado sólido resultantes da diferença entre o biocarvão antes e após a oxidação termoquímica para *Pinus caribaea* nas diferentes temperaturas de produção.

A oxidação termoquímica foi responsável pela funcionalização dos biocarvões, o que pode ser evidenciado pelo sinal em 172 ppm, referente à grupamentos carboxílicos, tornando-os semelhantes à estrutura dos ácidos húmicos das TPI's, conforme relatado por Novotny et al. (2007), como sendo estruturas que garantem a alta fertilidade das TPI's, bem como a sustentabilidade desta, uma vez que estes grupamentos estão ligados diretamente à estrutura aromática destes materiais. No entanto, este efeito é bem menos evidente nas temperaturas de 450 e 550°C.

Efeito semelhante espera-se que ocorra em ambientes naturais, através da oxidação biótica (microorganismos) e abiótica (intempéries) atuante nos biocarvões, uma vez aplicados ao solo. Porém, estes resultados sugerem que, mesmo sendo mais estáveis, os biocarvões produzidos em temperaturas mais elevadas (acima de 400-450°C), levariam mais tempo para que ocorresse a oxidação das estruturas aromáticas periféricas, logo, surgimento de grupos carboxílicos ligados à matriz aromática. Portanto, quando se pensa em produção de biocarvão, e principalmente, os efeitos da temperatura final de pirólise nas propriedades do biocarvão, o balanço entre estoque de carbono e benefícios agronômicos deve ser bem esclarecido. É possível que sejam produzidos biocarvões com funções distintas (ou estoque de carbono ou benefícios agronômicos) bem como, biocarvões que combinem as duas características, o que é preferível.

5 CONCLUSÕES

Os valores médios dos teores de lignina Klason entre coníferas e folhosas não diferiram estatisticamente; no entanto, os valores encontrados para as coníferas foram superiores, quando comparados às folhosas;

Quanto maior a temperatura final de pirólise, menor o rendimento em biocarvão para todas as espécies estudadas;

A pirólise proporcionou aumento na concentração de C, e diminuição nas concentrações de H e O, refletindo em maior aromaticidade dos materiais, sendo este efeito mais evidente quanto maior a temperatura final de pirólise;

Uma maior temperatura final de pirólise acarretou maiores teores de carbono fixo e menores teores de voláteis para todos os tratamentos. Os teores de cinzas foram sempre muito baixos, não ultrapassando 2,1%;

O R_{cf} variou pouco para todos os tratamentos, indicando que independente do precursor e da faixa de temperatura final de pirólise estudada, não foi observado ganhos ou perdas expressivos em R_{cf} ;

O I_{tg} aumentou consideravelmente, quando comparou-se as matérias-primas *in natura* e seus respectivos biocarvões, indicando o aumento da estabilidade dos materiais após a pirólise, sendo este efeito ainda mais evidente, quanto maior a temperatura final de pirólise;

Quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o R_{ce} , tendo as coníferas apresentado valores ligeiramente superiores quando comparadas às folhosas;

Após 400°C, o R_{ce} variou pouco para todos os tratamentos, indicando que após esta temperatura, em termos quantitativos, não há ganhos expressivos em C estável por unidade de matéria-prima. Logo, para fins de estoque de carbono, não há necessidade de produzir biocarvão a temperaturas acima de 400°C para as condições avaliadas neste estudo;

A alta correlação de Pearson (0,96) entre R_{cf} e R_{ce} sugere que ambas as metodologias poderiam ser utilizadas para estimar a fração estável do biocarvão. No entanto, por se tratar de uma reação de oxidação, logo, mais representativa do que ocorreria em condições naturais e pela possibilidade de avaliação das alterações que ocorrem na estrutura do biocarvão após a oxidação, a técnica de oxidação termoquímica deve ser preferida;

Através da pirólise, os carboidratos (celulose e hemicelulose) são degradados, ocorrendo mudança na estrutura química dos materiais, com o predomínio de estruturas aromáticas. No entanto, em 350°C ainda é possível observar sinais referentes à lignina. Para 450 e 550°C, os espectros são bem semelhantes, evidenciando que não há necessidade de se produzir biocarvão acima de 400-450°C, uma vez que a estrutura química dos materiais pouco se altera, com o predomínio de estruturas aromáticas;

Para os biocarvões produzidos a 350°C, observa-se que, independente do grupo botânico, a oxidação termoquímica foi responsável por remover parte das estruturas lábeis ainda presentes, bem como estruturas aromáticas menos resistentes à degradação. Para as temperaturas de 450 e 550°C, como já havia o predomínio de estruturas aromáticas, a

oxidação termoquímica atuou principalmente nestas estruturas, no entanto de uma forma bem mais branda quando comparada à 350°C;

A oxidação termoquímica foi responsável pela funcionalização dos biocarvões, sendo este efeito mais brando, quanto maior a temperatura final de pirólise. Dessa forma, biocarvões produzidos em temperaturas finais de pirólise acima de 400-450°C, levariam mais tempo para serem funcionalizados naturalmente; portanto, o balanço entre as características de estoque de C e benefícios agronômicos do biocarvão deve ser bem avaliado para a produção, uma vez que diferentes produtos podem ter diferentes respostas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta do uso da técnica de oxidação termoquímica permite avaliar a estabilidade do biocarvão, quantificando o teor de carbono estável e possibilitando comparações entre materiais. No entanto, é válido ressaltar que esta técnica avalia a estabilidade do biochar enquanto produto. Dessa forma, novos estudos devem ser conduzidos em campo a fim de serem avaliadas as alterações que ocorrem na estrutura do biocarvão após aplicação ao solo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H.S.; CARVALHO, A.M.; MONTEIRO, M.B.O.; PEREIRA, R.P.W.; SILVA, H.R.; SOUZA, K.C.A.; AMPARADO, K.F.; CHALITA, D.B. Métodos de análise em química da madeira. **Floresta e Ambiente**, Série Técnica, p. 1-20, 2006.

ADAMS, L.B.; HALL, C.R.; HOLMES, R.J.; NEWTON, R.A. An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons. **Carbon** v. 26, p. 451–459, 1988.

AMS – Associação Mineira de Silvicultura. Dados estatísticos. Disponível em: <<http://www.silviminas.com.br>>. Acesso em: 15/07/2009.

AMS – Associação Mineira de Silvicultura. Florestas plantadas. Disponível em: <<http://www.silviminas.com.br>>. Acesso em: 28/04/2012.

ANDRADE, A. M. **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da Madeira e do carvão de eucalipto**. 1993, 105p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, M.G., 1993.

ANTAL JR., M.J.; GRØNLI, M. The art, science, technology of charcoal production. **Ind. Eng. Chem.**, v. 42, p. 1619-1640, 2003

ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, p. 1–19, 1999.

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2282-2287, 2010.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, p.104-113, 2005.

BERAMENDI-OROSCO, L.E.; CASTRO-DÍAZ, M.; SNAPE, C.E.; VANE, C.H.; LARGE, D.J. Application of catalytic hydropyrolysis for the rapid preparation of lignin concentrates from wood. **Org. Geochem.** v.35, p.61-72, 2004.

BILLINGE, B.H.M., EVANS, M.G. The growth of surface oxygen complexes on the surface of activated carbon exposed to moist air and their effect on methyl Iodide-131 retention. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 81, p. 779–784, 1984.

BRAND, M. A.; MUÑIZ, G. I. B.; SILVA, D. A.; KLOCK, U. Caracterização do rendimento e quantificação dos resíduos gerados em serrarias através do balanço de materiais. **Revista Floresta** v. 32, p. 2, 2002.

BRIDGWATER, A.V. Towards the “bio-refinery” fast pyrolysis of biomass. **Renewable Energy World**, v. 4, p.66-83, 2001.

BRITO, J. O. **Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira**. Documentos Florestais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade de São Paulo, 1990

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto**. IPEF – Instituto de Estudos e Pesquisas Florestais. Circular Técnica n. 14, Piracicaba, SP. p. 9-20, 1980.

BROWING, B. L. The composition and chemical reactions off wood. BROWING, B.L. **The chemistry of wood**. Winscosin, Academic Press, p.57-102, 1974.

BROWNE, F. L. **Theories of the combustion of wood and its control**. Madison, A Survey of the Literature, FPL - Forest Products Laboratory, p. 68, 1958.

CARVALHO, T. C. S.; CÂMARA, J. B. D. **Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil**. IBAMA, GEO. Edições IBAMA, Brasília, 2002.

CHEN, B.; YUAN, M. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. **J. Soils Sediments**, v. 11, p.62-71, 2011.

CHENG, C.H.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1477-1488, 2006.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastucture, reactions**. New York: De Gruyter, 1989.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, p. 649-661, 2007.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The ‘Terra Preta’ phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly h soils in the tropics with charcoal – a review. **Biol. Fertil. Soils**, v. 35, p. 219-230, 2002.

GOLDBERG, E.D. **Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution**. Wiley, New York, 1985.

GOLDSTEIN, I. S. Degradation and protection of wood from thermal attack. ICHOLAS, D.D. **Wood deterioration and its prevention by preservative treatment**. Syracuse, N.Y. - Syracuse University, p. 380, 1973.

GRAÇA, J. Composição Química da Madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus L.*). Lisboa: **Universidade Técnica de Lisboa** - Instituto Superior de Agronomia. 2006.

GRABER, E.R.; HAREL, Y.M.; KOLTON, M.; CYTRYN, E.; SILBER, A.; DAVID, D.R.; TSECHANSKY, L.; BORESHTEN, M.; ELAD, Y. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. **Plant Soil**, v. 337, p. 481-496, 2010.

HAW, J. F.; MACIEL, G. E.; BIERMANN, C. J. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of rapid steam hydrolysis of red Oak. **Holzforschung**, v. 38, p. 327–331, 1984.

HAWKES, G. E.; SMITH, C. Z.; UTLEY, J. H. P.; VARGASs, R. R.; VIERTLER, H. A comparison of solution and solid state ¹³C NMR spectra of lignins and lignin model compounds. **Holzforschung**, v. 47, p. 302–312, 1993.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; NELSON, P.F. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). **Chemosphere**, v. 78, p. 1167-1171, 2010.

ISHIMARU, K.; HATA, T.; BRONSVELD, P.; MEIER, D.; IMAMURA, Y. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. **J. Mater. Sci.**, v. 42, p. 122-129, 2007.

JANG, X.B.; JING, G.G.; PENG, P.A.; WANG, L.; ZHAO, J.L.; ZHANG, L.J.; YUAN, P.; HE, H.P. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. **J. Agri. Food Chem.**, v. 58, p. 7915-7921, 2010.

JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F.G.A; VAN DER VELDE, M.; BASTOS, A.C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 144, p. 175-187, 2011.

KÄMPF, N.; WOODS, W.I.; SOMBROEK, W.; KERN, D.C.; CUNHA, T.J.F. Classification of Amazonian dark earths and other ancient anthropic soils. In: **Amazonian dark earths. Origin, properties, management**. Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., Woods, W.I. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 77-104, 2003.

KAWAMOTO, K.; ISHIMARU, K.; IMAMURA, Y. Reactivity of wood charcoal with ozone. **Journal of Wood Science**, v. 51, p. 66–72, 2005.

KOLLMAN, F. F. P.; COTÊ, J.. W. A. Principles of wood science and technology, I. **Solid wood**. Editora Springer – Verlag, Berlin, p. 592, 1988.

KRAMER, R.W.; KUJAWINSKI, E.B.; HATCHER, P.G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Environ. Sci. Tech.**, v. 38, p.3387-3395, 2004.

LAIRD, A.D.; FLEMING, P.; DAVIS, D.D.; HORTON, B.; WANG, B. KARLEN, D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, p.443-449, 2010.

LEARY, G. J.; NEWMAN, R. H.; MORGAN, K. R. A carbon-13 nuclear magnetic resonance study of chemical processes involved in the isolation of Klason lignin. **Holzforschung**, v. 40, p. 267–272, 1986.

- LEEUEWSTEIN, J. M. **Gerenciamento Ambiental**, São Paulo, v. 3, p. 13, 2001.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**, p. 1-5, 2009.
- LEVAN, S. L.; WINANDY, J. E. Effects of fire retardants treatment on wood stent: a review. **Wood Science and Techonology**, v. 22, p. 113-131, 1990.
- MAIA, C.M.B.F.; MADARI, B.E.; NOVOTNY, E.H. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**. v. 5, p. 53-58, 2011.
- MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S.J.; LEHMANN, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna soil. **Plant Soil**, v.333, p.117-128, 2010.
- MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W.R. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, M.G. CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, p.9-26, 1982.
- MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, *in press*, 2011.
- MASIELLO, C.A. New directions in black carbon organic geochemistry. **Mar. Chem.**, v. 92, p. 201-213, 2004.
- MASUDA, H. **Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia**, Volume II, ABM, 1983.
- MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMONS, M.V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon** v. 38, p. 1995–2001, 2000.
- MORTERRA, C.; LOW, M.J.D.; SEVERDIA, A.G. IR studies of carbon. 3. The oxidation of cellulose chars. **Carbon** v. 22, p.5–12, 1984.
- MYUNG, S.Y.; EOM, Y.J.; DONG, J.I; PARK, Y.K.; KANG, B.S.; JEON, J.K. Characteristics of thermal decomposition of major components of biomass isolated from wood. **J. Korean Ind. Eng. Chem.** v. 15, p. 896-900, 2004.
- NISHIMIYA, K.; HATA, T.; IMAMURA, Y.; ISHIHARA, S. Analysis of chemical structure of Wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. **J. Wood. Sci.**, v. 44, p. 56-61, 1998.
- NOVOTNY, E.H.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environ. Sci. Tech.**, v. 41, p. 400-405, 2007.
- OBST, J. R. Analytical pyrolysis of hardwood and softwood lignin and its use in lignin-type determination of hardwood vessel elements. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 4, p. 377-397, 1990.
- OLIVEIRA, J. B. **Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal**. Belo Horizonte, M.G., CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, p.77-89, 1982.

PARIS, O.; ZOLLFRANK, C.; ZICKLER, G.A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - a microstructural study of softwood pyrolysis. **Carbon**, v. 43, p. 53–66, 2005.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. **Embrapa Florestas, Documentos**, 38, p. 113, 2000.

PEREIRA, R.C.; KAAL, J.; ARBESTAIN, M.C.; LORENZO, R.P.; AITKENHEAD, W.; HEDLEY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, J.; MACIÁ-AGUILLÓ, J.A. Contribution to characterization of biochar to estimate the labile fraction of carbon. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 1331-1342, 2011.

PURI, B.R. Chemistry and physics of carbon. Walker, P.L., Jr. (Ed.), **Chemistry and Physics of Carbon**. Marcel Dekker, New York, p. 191–282, 1970.

PURI, B.R. Surface oxidation of charcoal at ordinary temperatures. In: Fifth Carbon Conference. **Proceedings**. Symposium Publications Division, Pergamon Press, Buffalo, NY, p. 165–170, 1963.

SAKA, S. **Chemical composition and Distribution**. Dekker, New York, p.3-58, 1991.

SECTAM. Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. **Relatório de Gestão**. Governo do Estado do Pará, Belém, 2002.

SERGIDES, C.A.; JASSIM, J.A.; CHUGHTAI, A.R.; SMITH, D.M. The structure of hexane soot. Part III: ozonation studies. **Applied Spectroscopy**, v. 41, p. 482–492, 1987.

SHAFIZADEH, F.; DEGROOT, W. F. Combustion characteristics of cellulosic fuels. In: SHAFIZADEH, F.; SARKANEN, K.V.; TILLMAN, D.A. **Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins**. New York, p.1-18, 1976.

SINGH, B.P.; HATTON, B.J.; BALWANT, S.; COWIE, A.L.; KATHURIA, A. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. **J. Environ. Qual.**, v. 39, p. 1224-1235, 2010.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; MCCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. **Aust. J. Soil Res.**, v. 34, p. 251-271, 1996.

SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O.; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestrations of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio.**, v. 22, p. 417-426, 1993.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; JOHNS, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbon. **Carbon** v. 38, p. 1207–1214, 1999.

TREUSCH, O.; HOFENAUER, A.; TRÖGER, F.; FROMM, J.; WEGENER, G. Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere. **Wood Sci.** v. 38, p. 323-333, 2004.

UHL, C.; ALMEIDA, O. O desafio da exploração sustentada da Amazônia. Em ALMEIDA, O. (org.). **A evolução da fronteira amazônica oportunidades para um desenvolvimento sustentável**. Imazon, Belém, 1996.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K.Y.; DOWNIE, J.; RUST, J. JOSEPH, S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant Soil**, v. 327, p. 235-246, 2010.

VANDERHART, D. L.; ATALLA, R. H. Studies of microstructures in native celluloses using solid-state ^{13}C NMR. **Macromolecules**, v. 17, p. 1465–1472, 1984.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of Wood**. New York, **Academic Press**, p. 692, 1970.

WIKBERG, H.; MAUNU, S.L. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR. **Carbohydrates Polymers**, v. 58, p. 461-466, 2004.

WILSON, M.A. NMR techniques and applications in geochemistry and soils chemistry. **Pergamon Press**, 1987.

WOODS, W.I.; McCANN, J.M. The anthropogenic origin and persistence of Amazonian dark earths. Yearb. - **Conf. Lat. Am. Geogr.**, v. 25, p.7-14, 1999.

YANG, H.; YAN, R; CHEN, H.; LEE, H. D.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel** v. 86, p.1781–1788, 2007.

ZERIOUH, A.; BELKBIR, L. Thermal decomposition of a Moroccan wood under a nitrogen atmosphere. **Thermochim. Acta**, v. 258, p. 243-248, 1995.